



MESURE  
DES  
TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

*H. Le Chatelier & O. Boudouard*

---

Mesure  
des Températures élevées

*Bibliothèque générale des Sciences*

UNIVERSITÉ PARIS  
EDITION 1902



MESURE  
DES  
TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

PAR

H. LE CHATELIER

Ingénieur en chef du Corps des Mines,  
Professeur de Chimie minérale au Collège de France;

ET

O. BOUDOUARD

Préparateur au Collège de France.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE  
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

—  
1900



ULTIMHEAT VIRTUAL MUSEUM

## TABLE DES MATIÈRES

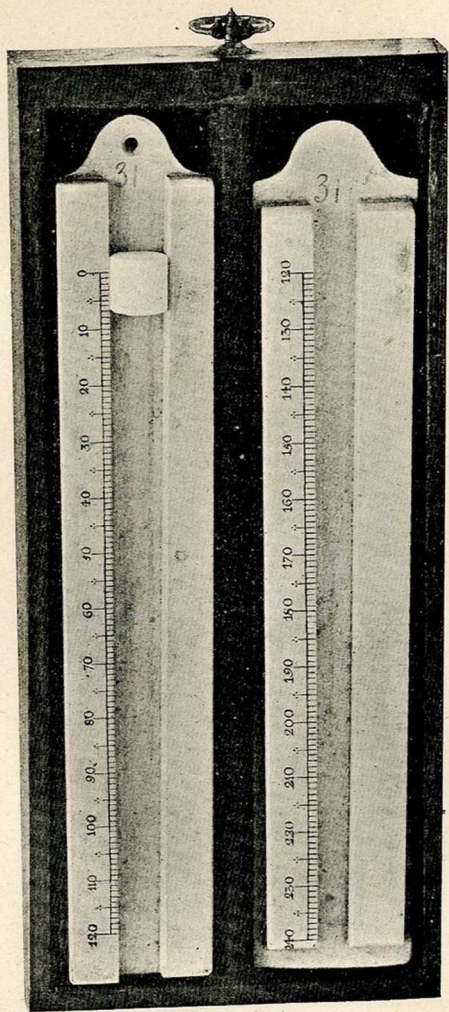
INTRODUCTION . . . . .	5
<i>Echelles thermométriques</i> . . . . .	7
<i>Points fixes</i> . . . . .	9
<i>Pyromètres</i> . . . . .	12
ECHELLE NORMALE DES TEMPÉRATURES . . . . .	15
<i>Lois de Mariotte et Gay-Lussac</i> . . . . .	15
<i>Thermomètres à gaz</i> . . . . .	17
<i>Expériences de Regnault</i> . . . . .	19
<i>Echelle normale des températures</i> . . . . .	25
<i>Echelle thermodynamique</i> . . . . .	28
THERMOMÈTRE NORMAL . . . . .	34
<i>Thermomètre de Sèvres</i> . . . . .	34
<i>Thermomètre de L. Callendar</i> . . . . .	40
<i>Thermomètre pour les hautes températures</i> . . . . .	43
PYROMÈTRE A GAZ . . . . .	45
<i>Matière du réservoir</i> . . . . .	45
<i>Corrections et causes d'erreur</i> . . . . .	48
Thermomètre à volume constant . . . . .	48
Thermomètre à pression constante . . . . .	54
Thermomètre voluménomètre . . . . .	56
<i>Résultats expérimentaux</i> . . . . .	59
Expériences de Pouillet . . . . .	59
Expériences de E. Becquerel . . . . .	61
Expériences de Sainte-Claire-Deville et Troost . . . . .	62
Expériences de Violle . . . . .	63
Expériences de Mallard et Le Chatelier . . . . .	67
Expériences de Barus . . . . .	67
Expériences de Holborn et Wien . . . . .	69
Programme d'expériences . . . . .	70
LE CHATELIER. Températures élevées.	1

<i>Procédés indirects</i> . . . . .	71
Méthode de Crafts et Meier . . . . .	71
Méthodes de H. Sainte-Claire-Deville. . . . .	73
Méthode de D. Berthelot. . . . .	76
<i>Points fixes</i> . . . . .	79
Soufre . . . . .	79
Zinc . . . . .	80
Or . . . . .	81
Argent . . . . .	81
Platine . . . . .	82
Sels métalliques. . . . .	83
Tableau des points fixes . . . . .	83
<b>PYROMÈTRE CALORIMÉTRIQUE</b> . . . . .	84
<i>Principe</i> . . . . .	84
<i>Choix du métal</i> . . . . .	85
Platine . . . . .	85
Fer. . . . .	86
Nickel . . . . .	86
<i>Calorimètres</i> . . . . .	87
<i>Précision des mesures</i> . . . . .	90
<i>Conditions d'emploi</i> . . . . .	92
<b>PYROMÈTRE A RÉSTANCE ÉLECTRIQUE.</b> . . . .	93
<i>Principe</i> . . . . .	93
<i>Recherches de Siemens</i> . . . . .	93
<i>Recherches de Callendar et Griffiths</i> . . . . .	95
<i>Recherches d'Holborn et Wien</i> . . . . .	95
<i>Loi de variation de la résistance du platine</i> . . . . .	97
<i>Dispositif expérimental</i> . . . . .	99
<i>Conditions d'emploi</i> . . . . .	101
<b>PYROMÈTRE THERMO-ÉLECTRIQUE.</b> . . . .	103
<i>Principe</i> . . . . .	103
<i>Expériences de Becquerel, Pouillet, Regnault</i> . . . . .	103
<i>Expériences de H. Le Chatelier</i> . . . . .	105
Hétérogénéité des fils. . . . .	105
Choix du couple. . . . .	107
<i>Procédés des mesures électriques</i> . . . . .	111
Méthode par opposition. . . . .	111
Méthode galvanométrique . . . . .	113
Résistance des couples . . . . .	114
Galvanomètres. . . . .	115
Différents types de galvanomètres . . . . .	120
<i>Disposition des fils du couple</i> . . . . .	124
Jonction des fils . . . . .	124

TABLE DES MATIÈRES



Isolement et protection . . . . .	126
Soudure froide . . . . .	130
Graduation . . . . .	131
Formule . . . . .	131
Points fixes . . . . .	133
Résultats d'expériences . . . . .	139
<b>PYROMÈTRE A RADIATION CALORIFIQUE . . . . .</b>	<b>142</b>
Principe . . . . .	142
Expériences de Pouillet . . . . .	143
Expériences de Violle . . . . .	145
Expériences de Rosetti . . . . .	146
Expériences de Wilson et Gray . . . . .	149
Expériences de Langley . . . . .	151
Conditions d'emploi . . . . .	152
<b>PYROMÈTRE A RADIATION LUMINEUSE . . . . .</b>	<b>154</b>
Principe . . . . .	154
Lois de Kirchoff . . . . .	154
Mesure de l'intensité totale de la radiation . . . . .	157
Mesure de l'intensité d'une radiation simple . . . . .	158
Pyromètre de H. Le Chatelier . . . . .	159
Réglage de l'appareil . . . . .	162
Mesures . . . . .	163
Détails d'une expérience . . . . .	164
Graduation . . . . .	167
Conditions d'emploi . . . . .	171
Mesures de l'intensité relative de radiations différentes . . . . .	172
Emploi de l'œil seul . . . . .	172
Emploi du verre de cobalt . . . . .	173
Lunette Mesuré et Nouel . . . . .	174
Pyromètre de M. Crova . . . . .	177
<b>PYROMÈTRE PAR RETRAIT (Wedgwood) . . . . .</b>	<b>180</b>
<b>MONTRES FUSIBLES (Seger) . . . . .</b>	<b>184</b>
<b>PYROMÈTRES ENREGISTREURS . . . . .</b>	<b>191</b>
Pyromètre enregistreur à gaz . . . . .	192
Pyromètre enregistreur à résistance électrique . . . . .	193
Pyromètre enregistreur thermo-électrique . . . . .	193
Enregistrement discontinu . . . . .	198
Enregistrement continu . . . . .	202
<b>CONCLUSION . . . . .</b>	<b>212</b>



Pyromètre de Wedgwood.



# MESURE

DES

# TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

---

## INTRODUCTION

---

Wedgwood, le célèbre potier du Staffordshire, l'inventeur de la faïence fine et du grès cérame, s'est le premier préoccupé de l'estimation précise des températures élevées. Dans une notice publiée en 1782, il développe, pour faire comprendre l'importance de cette question, des considérations dont, aujourd'hui encore, la méditation serait souvent profitable.

« La plupart des produits obtenus sous l'action du feu voient leur beauté et leur valeur considérablement dépréciées par les excès ou les défauts de chaleur les plus faibles; souvent l'artiste ne peut tirer parti de ses expériences personnelles en raison de l'impossibilité de repérer le degré de chaleur qui a été obtenu sous ses yeux. A plus forte raison ne peut-il profiter des expériences d'autrui, parce que l'on peut encore moins communiquer l'idée imparfaite que chacun se fait de ces degrés de température. »

Joignant l'exemple au précepte, Wedgwood avait créé pour son usage personnel un pyromètre utilisant la contraction de l'argile. Cet instrument, pendant près d'un siècle, a été le seul guide dans les recherches

aux températures élevées. Remplacé aujourd'hui par des appareils d'un caractère plus scientifique, il est tombé dans un oubli peut-être exagéré.

Depuis Wedgwood, bien des savants se sont occupés de la mesure des températures élevées, mais avec un succès inégal. Trop indifférents aux choses pratiques, ils ont surtout envisagé le problème comme un prétexte à dissertations savantes. La nouveauté et l'originalité des méthodes les attiraient plus que la précision des résultats et la facilité des mesures. Aussi jusqu'à ces dernières années la confusion a-t-elle été en croissant. La température d'un four à acier variait suivant les observateurs de 1.500 à 2.000; celle du soleil de 1.500 à 1.000.000 de degrés.

Précisons tout d'abord la difficulté capitale du problème. La température n'est pas une grandeur mesurable au sens strict du mot. Mesurer une longueur, un poids, c'est compter combien de fois il faut juxtaposer un corps donné pris comme unité (*mètre, gramme*) pour réaliser un système complexe équivalent soit comme longueur, soit comme poids au corps étudié. La possibilité d'une semblable mesure suppose l'existence préalable de deux lois physiques : l'une d'*équivalence*, et l'autre d'*additivité*. La température obéit bien à la première de ces deux lois; deux corps en équilibre de température avec un troisième et par suite équivalents par rapport aux échanges de chaleur vis-à-vis de ce troisième, seront encore équivalents, c'est-à-dire également en équilibre vis-à-vis de tout autre corps, qui serait isolément en équilibre avec l'un d'eux. Cette loi permet de repérer la température par comparaison avec un corps choisi arbitrairement comme corps thermométrique. Mais la seconde loi est en défaut; on ne peut, par la juxtaposition de plusieurs corps à la même température, réaliser un système équivalent, au point de vue des échanges de



chaleur, à un corps de température différente ; on ne mesure donc pas la température, au moins tant que l'on envisage seulement les phénomènes de convection.

Pour repérer une température on donne la mesure d'un phénomène quelconque variant avec la température. Par exemple, pour le thermomètre centigrade à mercure on définit la température par la *dilatation apparente du mercure*, comptée à partir de la température de *fusion de la glace* et mesurée au moyen d'une unité égale au  $1/100$  de la dilatation entre la température de *fusion de la glace* et celle d'*ébullition de l'eau* sous la pression atmosphérique.

**Échelles thermométriques.** — Pour un repérage semblable, il y a quatre données à choisir arbitrairement : le *phénomène* mesuré, le *corps* thermométrique, l'*origine* de la graduation et l'*unité* de mesure ; tandis que dans une mesure proprement dite il n'y a qu'une donnée arbitraire, la grandeur choisie comme unité. On comprend que le nombre des échelles thermométriques puisse être illimité ; trop souvent les expérimentateurs se sont fait un point d'honneur d'avoir chacun la leur.

Voici quelques exemples d'échelles thermométriques, choisis entre beaucoup d'autres :

AUTEURS.	PHÉNOMÈNE. CORPS.	ORIGINE.	UNITÉ.
Fahrenheit.	Dilatation. Mercure.	Grand hiver.	$1/180$ Glace-vap.
Réaumur.	— —	Glace.	$1/80$ —
Celsius.	— —	—	$1/100$ —
Wedgwood.	Contract. Argile. perman.	Déshydratat.	$1/2400$ des dimen- sions init.
Pouillet.	Dilat. à p. Air. constant.	Glace.	$1/100$ Glace vap.
(Th. normal.)	Dilat. à v. Hydrogène. constant.	—	— —
(Ech. Ther. dyn.)	Ech. réver. Quelconque. de chaleur.	Chaleur nulle.	— —
Siemens.	Résistance Platine. électrique.	Glace.	— —

Les écarts énormes signalés précédemment dans les mesures des températures élevées résultent beaucoup plus de la diversité de ces échelles que d'erreurs dans les mesures proprement dites. Ainsi les expériences sur le rayonnement solaire qui ont conduit à des évaluations variant de 1 500 à 1 000 000 de degrés s'appuient sur des mesures ne différant pas entre elles de 25 p. 100.

Pour sortir de cette confusion il a fallu d'abord s'entendre sur une échelle unique des températures ; celle du thermomètre à gaz est universellement adoptée aujourd'hui et l'on peut considérer ce choix comme définitif. Les gaz possèdent plus qu'aucun autre état de la matière une qualité très importante pour un corps thermométrique : la possibilité d'être reproduits en tout temps et en tous lieux identiques à eux-mêmes ; en outre leur dilatation, qui définit l'échelle des températures, est assez considérable pour se prêter à des mesures très précises ; enfin cette échelle se confond pratiquement avec l'échelle thermodynamique. Cette dernière est en théorie préférable à toutes les autres parce qu'elle est indépendante de la nature des phénomènes et de celle des corps employés. Elle donne même une mesure véritable, et non pas un simple repérage ; son seul tort est d'être pour le moment expérimentalement irréalisable, rigoureusement au moins, et rien ne permet de prévoir qu'il doive bientôt cesser d'en être ainsi.

L'adoption de l'échelle du thermomètre à gaz n'implique en aucune façon l'obligation d'employer directement cet instrument dans toutes les mesures. On peut prendre n'importe quel thermomètre, pourvu que l'on ait au préalable repéré son échelle particulière en la comparant à celle du thermomètre à gaz. Suivant les cas on aura avantage à employer telle ou telle méthode ; pratiquement même on ne se sert jamais du thermomètre

à gaz en raison des difficultés inhérentes à son emploi, qui résultent principalement de ses grandes dimensions et de sa fragilité.

Nous nous proposons dans cette introduction de passer rapidement en revue les différentes méthodes pyrométriques (c'est-à-dire thermométriques utilisables aux températures élevées) dont l'emploi peut être avantageux dans telle ou telle circonstance, nous décrirons ensuite plus en détail chacune d'elles et nous discuterons les conditions de leur emploi. Mais avant tout il faut bien préciser dans quelles limites les différentes échelles peuvent être repérées par rapport à celle du thermomètre normal à gaz ; c'est l'insuffisance de ce repérage qui aujourd'hui encore est la cause des erreurs les plus importantes dans la mesure des températures élevées.

**Points fixes.** — Le repérage des différents pyromètres se fait le plus souvent à l'aide des points fixes de fusion et d'ébullition qui ont été une première fois déterminés au moyen du thermomètre à gaz ; la précision actuelle des mesures de température élevée est entièrement subordonnée à celle avec laquelle ces points fixes sont connus, cette précision n'est pas très grande parce que ces points fixes n'ont le plus souvent été comparés que d'une façon indirecte au thermomètre à gaz et quelques-uns d'entre eux ne l'ont même été qu'à l'aide de procédés d'extrapolation toujours très incertains.

M. Violle, le premier, a fait un ensemble d'expériences très précises qui jusqu'à ces dernières années faisaient seules loi sur la matière. Dans une première série de recherches il détermina la chaleur spécifique du platine par comparaison directe avec le thermomètre à air entre les températures de 500 et de 1 200°.



Et il se sert indirectement de la relation ainsi établie entre la chaleur spécifique et la température pour déterminer par comparaison avec le platine les points de fusion de l'or et de l'argent, puis par extrapolation de la même relation les points de fusion du palladium et du platine.

Fusion . . .	{ Ag	Au	Pd	Pt
	{ 954°	1 045°	1 500°	1 779°

Enfin dans une seconde série de recherches il détermina par comparaison directe avec le thermomètre à air le point d'ébullition du zinc.

Ebullition . . . . .	{ Zn
	{ 929,6

M. Barus, chimiste du Geological Survey des Etats-Unis, a déterminé le point d'ébullition de quelques métaux au moyen de couples thermo-électriques gradués avec le thermomètre à air.

Ebullition . . . . .	{ Cd	Zn
	{ 772 et 784°	926 et 931°
Moyenne . . . . .	778	928,5

MM. Callendar et Griffiths au moyen d'un pyromètre à résistance de platine gradué jusqu'à 500° par comparaison avec le thermomètre à air ont déterminé les points de fusion et d'ébullition suivants :

Fusion . . .	{ Sn	Bi	Cd	Pb	Zn
	{ 232°	270°	322°	329°	421°
Ebullition	{ Aniline.	Naphtaline.	Benzophénone.	Mercure.	Soufre.
sous 760 mm.	{ 184,1	217,8	305,8	356,7	444,5

Ces derniers nombres peuvent être rapprochés des



déterminations antérieures de Regnault et de M. Crafts.

Naphtaline.	Benzophénone.	Mercure.	Soufre.
218°	306°,1	357°	445°

MM. Heycock et Neville en employant la même méthode, mais avec extrapolation de la loi de résistance du platine établie jusqu'à 450 seulement, ont déterminé les points de fusion suivants :

Sn	Zn	Mg (à 99,5 p. 100)	Sb	Al (à 99 p. 100)	Ag	An	Cu
232	419	633	629,5	654,5	960,5	1 062	1 080,5

Enfin MM. Holborn et Wien au *Physikalische Reichsanstalt* de Berlin ont fait récemment un ensemble de déterminations qui semblent, de toutes celles faites jusqu'ici, mériter le plus de confiance. Ils ont déterminé les points de fusion au moyen d'un couple thermo-électrique comparé jusqu'à 1 400° au thermomètre à air.

Fusion (Moyenne).	{	Ag	Au	Pd	Pt
	{	970	1 072	1 580	1 780

M. Daniel Berthelot, dans des expériences toutes récentes, a gradué un couple thermo-électrique par comparaison avec le thermomètre à gaz en utilisant la loi de variation des indices de réfraction avec la densité. Et au moyen de ce couple, il a déterminé les points de fusion.

Ag	Au
962	1 064

De cet ensemble de données, on peut conclure que les points fixes offrant actuellement le plus de garan-

ties pour le repérage indirect des diverses échelles thermométriques sont les suivants :

	Sn	Naphtaline	Zn	S	Sb	Al	Zn	Ag	Au	Pt
Fusion . .	232	»	420	»	630	655	»	962	1 065	1 780
Ebullition.	»	218	»	445	»	»	930	»	»	»

Ces températures peuvent être considérées comme connues avec une incertitude inférieure à :

Entre 200 et 500°.	1°
— 500 et 800°.	5°
— 800 et 1 100°.	10°
Au-dessus de 1 100°.	50°

Malgré la concordance des deux déterminations du point de fusion de platine, on doit conserver quelques doutes au sujet de la précision du nombre obtenu ; il résulte dans les deux cas d'extrapolations très lointaines dont la concordance peut être fortuite.

**Pyromètres.** — Parmi les nombreuses méthodes pyrométriques proposées, nous ne retiendrons que les suivantes, les seules qui aient jusqu'ici fait leurs preuves.

*Pyromètre à gaz* (Pouillet, Becquerel, Sainte-Claire-Deville). — Utilise la mesure du changement de pression d'une masse gazeuse maintenue à volume constant. Son grand volume et sa fragilité le rendent impropre aux mesures courantes ; il ne sert qu'à donner la définition de la température et doit être employé pour le repérage des autres pyromètres.

*Pyromètre calorimétrique* (Regnault, Violle, Le Chatelier). — Utilise la chaleur d'échauffement des métaux. (Le platine dans les laboratoires, le nickel dans les usines.) Est recommandable pour les recherches intermittentes dans les usines parce que son emploi ne





demande presque aucun apprentissage et que les frais de première installation sont très peu élevés.

*Pyromètre à radiation* (Rosetti, Langley, du Boys). — Utilise la chaleur totale rayonnée par les corps chauds. Ses indications sont influencées par le pouvoir émissif variable des différents corps. Convient pour l'évaluation des températures très élevées auxquelles ne peut résister aucun corps thermométrique (arc électrique, soleil).

*Pyromètre optique* (Becquerel, Le Chatelier). — Utilise la mesure photométrique d'une radiation de longueur d'onde donnée de la partie visible du spectre. Ses indications, comme dans la méthode précédente, sont influencées par les variations du pouvoir émissif. L'intervention de l'œil facilite beaucoup les observations, mais diminue notablement leur précision. Cette méthode est surtout employée dans les usines pour l'évaluation de la température des corps difficilement accessibles, par exemple des corps en mouvement. (Coulée d'un métal en fusion, métal chaud passant au laminoir.)

*Pyromètre à résistance électrique* (Siemens, Callendar). — Utilise les variations de résistance électrique des métaux (platine) avec la température. Cette méthode comporte des mesures très précises, mais exige l'emploi d'appareils fragiles et encombrants. Elle méritera la préférence pour les recherches de précision dans les laboratoires quand on aura un repérage satisfaisant des variations de résistance du platine par rapport aux indications du thermomètre normal à gaz.

*Pyromètre thermo-électrique* (Becquerel, Barus, Le Chatelier). — Utilise la mesure des forces électromotrices développées par la différence des tempéra-

tures de deux soudures thermo-électriques semblables opposées l'une à l'autre. En employant pour cette mesure un galvanomètre à cadre mobile Deprez d'Arsonval, on a un appareil très simple à manier et d'une précision largement suffisante dans l'état actuel des moyens de repérage dont on dispose par rapport à l'échelle normale de température. Ce pyromètre est aujourd'hui le plus généralement employé tant dans les laboratoires scientifiques que dans les usines.

*Pyromètre à retrait* (Wedgwood). — Utilise le retrait permanent que prennent les matières argileuses soumises à des températures plus ou moins élevées. N'est plus guère employé aujourd'hui que dans quelques fabriques de faïence.

*Montres fusibles* (Seeger). — Utilise l'inégale fusibilité de pâtes céramiques de compositions variées. Ne donne que des indications discontinues ; les pâtes semblables étudiées par Seeger sont espacées de façon à avoir des points de fusion distants d'environ 20° ; d'un emploi général en céramique et dans quelques industries similaires.

---

## CHAPITRE PREMIER

### ÉCHELLE NORMALE DES TEMPÉRATURES

Nous avons vu que la température n'est pas une grandeur mesurable ; elle est seulement repérable par rapport à une échelle choisie arbitrairement.

L'échelle normale est l'*échelle thermodynamique* ; mais comme il est impossible de réaliser en toute rigueur cette échelle, il est nécessaire d'avoir une échelle pratique. De même qu'à côté de la définition théorique du mètre, on a un étalon pratique, un certain mètre conservé au *Bureau International des Poids et Mesures*, il existe, à côté de l'échelle normale des températures, une échelle pratique qui est un certain thermomètre à gaz que nous allons étudier.

**Lois de Mariotte et Gay-Lussac.** — Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ont été le point de départ de l'idée d'employer la dilatation des gaz au repérage des températures. Ces deux lois peuvent s'écrire

$$\frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} = \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0} \quad (1)$$

les températures étant mesurées au thermomètre à mercure.  $\alpha$  est un coefficient numérique, le même pour tous

les gaz, au moins dans une première approximation et sa valeur est

$$\alpha = 0,00366 = \frac{1}{273}$$

quand on convient que l'intervalle entre les températures de la glace fondante et de l'eau bouillante est de 100°.

Mais au lieu de considérer la formule (1) comme l'expression d'une loi expérimentale rattachant le produit  $p v$  à la température définie par le thermomètre à mercure, on peut ne demander à l'expérience que la loi de Mariotte et poser *à priori* la formule en question ce qui donne une nouvelle définition de la température voisine de celle du thermomètre à mercure. Cette nouvelle échelle a l'avantage de se prêter à l'étude de températures beaucoup plus élevées. L'emploi de ce procédé préconisé par Pouillet a été définitivement étudié par Regnault.

L'expression des lois de Mariotte et de Gay-Lussac peut se mettre sous la forme

$$p v = n R \left( \frac{1}{\alpha} + t \right) \quad (2)$$

en appelant

$n$  le nombre d'unités de quantité (cette unité pourra être soit le poids moléculaire, soit le gramme);

$R$  la valeur de l'expression

$$\frac{p_0 v_0}{\frac{1}{\alpha} + t_0}$$

pour l'unité de quantité de matière prise à la température de la glace fondante et sous la pression atmosphérique.

**Thermomètres à gaz.** — Les expressions équivalentes (1) et (2), qui par convention donnent la définition de la température, peuvent, au point de vue expérimental, être utilisées de façons différentes pour la réalisation du thermomètre normal.

1° *Thermomètre à volume constant.* — Dans le thermomètre désigné sous ce nom on maintient invariable le volume et la masse.

L'expression (3) donne alors entre deux températures  $t$  et  $t_0$  la relation :

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{\alpha} + t_0$$

d'où l'on tire

$$t - t_0 = p - p_0 \left( \frac{1}{\alpha} + t_0 \right) \quad (3)$$

2° *Thermomètre à pression constante.* — Dans ce cas la pression et le volume de la masse échauffée restent constants, mais cette masse est variable ; une partie du gaz sort du réservoir. L'expression (2) donne alors

$$1 = \frac{n}{n_0} \cdot \frac{\frac{1}{\alpha} + t}{\frac{1}{\alpha} + t_0}$$

d'où

$$t - t_0 = \frac{n_0 - n}{n_0} \left( \frac{1}{\alpha} + t \right) \quad (4)$$

Il serait beaucoup plus logique d'employer au lieu des expressions consacrées thermomètre à pression ou à volume constant celles de *thermomètre à pression variable, thermomètre à masse variable*, qui définissent

beaucoup plus exactement le mode de fonctionnement envisagé.

3° *Thermomètre à pression et masse variable.* — Le fonctionnement de cet appareil participe à la fois de celui des deux précédents. Une partie du gaz sort du réservoir sans que la pression soit maintenue constante. L'expression (2) donne

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} \frac{\frac{1}{\alpha} + t}{\frac{1}{\alpha} + t_0}$$

d'où

$$t - t_0 = \frac{p n_0 - p_0 n}{p_0 n} \left( \frac{1}{\alpha} + t_0 \right) \quad (3)$$

4° *Thermomètre voluménomètre.* — Il existe un quatrième mode d'emploi du thermomètre à gaz qui a été indiqué par Ed. Becquerel et présente, comme on le verra plus loin, un intérêt particulier pour l'évaluation des températures élevées. Nous lui gardons le nom que son auteur lui a donné. La détermination de la température est obtenue par deux mesures faites à la même température, et non plus comme dans les méthodes précédentes par deux mesures faites à deux températures différentes dont l'une est supposée connue. On fait varier la masse contenue dans le réservoir chauffé et on observe le changement de pression produit. L'expression (2) donne

$$pv = nR \left( \frac{1}{\alpha} + t \right)$$

$$p'v = n'R \left( \frac{1}{\alpha} + t \right)$$

d'où

$$(p - p')v = (n - n')R \left( \frac{1}{\alpha} + t \right)$$



ou

$$t = -\frac{r}{\alpha} + \frac{p-p'}{n-n'} \cdot \frac{v}{R} \quad (6)$$

Ce qui exige la détermination préalable de la constante R.

Dans le cas particulier où l'on prendrait  $p' = 0$ , ce qui suppose que l'on fasse le vide, la relation précédente se simplifierait et deviendrait

$$t = -\frac{r}{\alpha} + \frac{p}{n} \cdot \frac{v}{R} \quad (7)$$

Les définitions de la température données par ces différents thermomètres seraient équivalentes entre elles et avec celle du thermomètre à mercure, si les lois de Mariotte et de Gay-Lussac étaient rigoureusement exactes, comme on l'avait cru tout d'abord. Le seul intérêt du thermomètre à gaz serait alors de prolonger aux températures élevées l'échelle du thermomètre à mercure. C'est dans ce but que l'ont employé Pouillet, Becquerel, Sainte-Claire Deville.

**Expériences de Regnault.** — Les expériences plus précises de Regnault sont venues modifier toutes les idées admises aussi bien sur le thermomètre à mercure que sur le thermomètre à gaz et ont conduit à l'adoption définitive d'un thermomètre normal à gaz.

Elles ont en premier lieu établi que les différents thermomètres à mercure ne sont pas comparables entre eux à cause de l'inégale dilatation des verres employés à leur construction. Ils ne peuvent donc pas donner une échelle invariable pour le repérage des températures. En les faisant accorder à  $0^\circ$  et  $100^\circ$ , ils ne présentent entre ces températures extrêmes que de

très faibles écarts, 0°,30 au maximum, mais aux températures supérieures à 100°, ces écarts peuvent devenir considérables, atteindre une dizaine de degrés.

THERMOMÈTRE à air à volume constant $p_0 = 760.$	THERMOMÈTRE A MERCURE EN			
	Cristal.	Verre blanc.	Verre vert.	Verre de Bohême.
100	+ 0,00	+ 0,00	+ 0,00	+ 0,00
150	+ 0,40	- 0,20	+ 0,30	+ 0,15
200	+ 1,25	- 0,30	+ 0,80	+ 0,50
250	+ 3,00	+ 0,05	+ 1,85	+ 1,44
300	+ 5,72	+ 1,08	+ 3,50	
350	+ 10,50	+ 4,00		

Les nombres figurant dans ce tableau indiquent les quantités dont il faut augmenter ou diminuer les températures données par le thermomètre à air pour avoir celles qui ont été observées avec les différents thermomètres à mercure.

Il était donc impossible de définir l'échelle pratique des températures par le thermomètre à mercure. L'emploi du thermomètre à gaz s'imposait. Mais Regnault reconnut qu'il n'était pas possible de prendre un *coefficient de dilatation  $\alpha$  unique* indépendant de la *nature* du gaz, de sa *pression* et du *mode de dilatation* utilisé. Le coefficient de dilatation à volume constant ( $\alpha$ ) et le coefficient de dilatation à pression constante ( $\beta$ ) ne sont pas identiques. Cela résulte de ce que la loi de Mariotte n'est pas rigoureusement exacte ; on a en réalité

$$pV = p_0 v_0 + \varepsilon$$

$\varepsilon$  étant une quantité très petite, mais pas nulle.

Les expériences de Regnault lui ont permis, non seu-



lement de constater, mais de mesurer cette variation du coefficient de dilatation. Voici, par exemple, les résultats qu'il a trouvés pour l'air entre 0° et 100° :

VOLUME CONSTANT			PRESSION CONSTANTE		
Pression.	$\alpha$	$\frac{1}{\alpha}$	Pression.	$\beta$	$\frac{1}{\beta}$
mm.			mm.		
266	0,003656	273,6	760	0,003671	272,4
760	3655	272,8	2 525	3694	270,7
1 692	3689	271	2 620	3696	270,4
3 655	3709	269,5			

Pour l'air à 4°5, Rankine donne, d'après les expériences de Regnault, la formule

$$pv = p_0v_0 + 0,008163 \frac{p - p_0}{\varpi} \cdot pv$$

$\varpi$  étant la pression atmosphérique.

Ces coefficients varient en outre d'un gaz à l'autre, comme le montre le tableau suivant emprunté encore aux expériences de Regnault :

COEFFICIENT MOYEN ENTRE 0° ET 100°

VOLUME CONSTANT			PRESSION CONSTANTE		
Pression.	$\alpha$	$\frac{1}{\alpha}$	Pression.	$\beta$	$\frac{1}{\beta}$
mm.			mm.		
<i>Air.</i>					
760	0,003665	272,8	760	0,003671	272,4
3 655	3709	269,5	2 620	3696	270,4
<i>Hydrogène.</i>					
760	3667	272,7	760	36613	273,1
			2 545	36616	273,2

VOLUME CONSTANT			PRESSION CONSTANTE		
Pression.	$\alpha$	$\frac{1}{\alpha}$	Pression.	$\beta$	$\frac{1}{\beta}$
mm.			mm.		
<i>Oxyde de carbone.</i>					
760	3667	272,7	760	3669	272,5
<i>Azote.</i>					
760	3668	272,6	»	»	»
<i>Acide carbonique.</i>					
760	3688	271,2	760	3710	269,5
3 589	3860	259	2 520	3845	259,5
<i>Acide sulfureux.</i>					
760	3845	259,5	760	3902	253,0
			980	3980	251,3

Ces expériences montrent que les gaz facilement liquéfiables ont des coefficients tout à fait différents de ceux des gaz permanents.

Pour les gaz permanents, les coefficients à volume constant diffèrent bien moins entre eux que ceux à pression constante ; pour les premiers l'écart extrême n'atteint pas  $1/1000$ , pour les seconds, il est trois fois plus grand. En laissant de côté l'air, qui est un mélange et qui renferme de l'oxygène plus facilement liquéfiable, les coefficients à volume constant de  $H^2$ ,  $Az^2$  et  $CO$  sont identiques.

Enfin, pour l'hydrogène, le coefficient de dilatation ne varie pas avec la pression.

L'inégalité des coefficients de dilatation n'empêche pas cependant que l'on puisse prendre indifféremment un gaz quelconque pour définir l'échelle des températures, à condition de lui appliquer son coefficient propre déterminé par une expérience entre  $0^\circ$  et  $100^\circ$ . Les

échelles seront identiques, si les coefficients de dilatation ne varient pas avec la température. C'est la conclusion à laquelle était arrivé Regnault en comparant des thermomètres à volume constant, différant par la pression initiale ou la nature du gaz. Voici les résultats obtenus, en partant des points fixes 0° et 100°, à l'aide des formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 p^v &= n RT \\
 p_0^v &= n RT_0 \\
 p_{100}^v &= n RT_{100} \\
 \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} &= \frac{T - T_0}{T_{100} - T_0} = \frac{t}{100}
 \end{aligned}$$

THERMOMÈTRE A AIR	
$p_0 = 751$ mm.	$p_0 = 1486$ mm.
degrés.	degrés.
156,18	156,19
259,50	259,41
324,33	324,30

PRESSION = 760 MILLIMÈTRES			
Thermomètre à air.	Thermomètre à H.	Thermomètre à air.	Thermomètre à CO <sup>2</sup> .
degrés.	degrés.	degrés.	degrés.
141,75	141,91	159,78	160,0
228,87	228,88	267,35	267,45
325,40	325,21	322,8	322,9

Les écarts ne dépassent pas 0<sup>o</sup>,2, grandeur que Regnault estimait ne pas dépasser les limites d'erreurs de ses expériences ; il en conclut que la nature du gaz était indifférente, et il prit l'air pour le thermomètre normal.

Cependant ses expériences sur l'acide sulfureux avaient montré une variation très notable du coefficient de dilatation de ce gaz avec la température. Le tableau donne le coefficient moyen à volume constant entre 0° et  $t$  :

$t$	$\alpha$
98,0	0,0038251
102,45	38225
185,42	37999
257,17	37923
299,90	37913
310,31	37893

Par analogie, il est permis de conclure qu'un fait semblable doit avoir lieu pour les autres gaz ; mais les différences sont alors trop petites, et le degré de précision des méthodes de Regnault était insuffisant.

Le fait a été reconnu par les expériences de haute précision effectuées au Bureau International des Poids et Mesures, à Sèvres. M. Chappuis a trouvé, entre 0° et 100°, des écarts systématiques entre les thermomètres à hydrogène, à azote et à acide carbonique, chargés à 0° sous la pression de 1.000 m. m. de mercure.

Th. à H	Th. à Az — Th. à H	Th. à Az — Th. à CO <sup>2</sup>
degrés.	degrés.	degrés.
— 15	— 0,016	— 0,094
0	0	0
+ 25	+ 0,011	+ 0,050
+ 50	+ 0,009	+ 0,059
+ 75	+ 0,011	+ 0,038
+ 100	0	0

Dans ce tableau, en prenant pour la définition de la température le thermomètre à hydrogène à volume constant, les nombres des deux dernières colonnes

indiquent les écarts observés avec les thermomètres à azote et à acide carbonique ; il est certain que ces écarts sont systématiques. Ces résultats permettent de déterminer les coefficients moyens de dilatation :

$t$	$\alpha$ (hydrogène).	$\alpha$ (azote).	$\alpha$ (acide carbonique).
0°	»	0,00367698	0,00373538
100°	0,00366254	367,466	372,477

Les coefficients diminuent donc avec la température, tout en restant supérieurs à celui de l'hydrogène dont ils se rapprochent.

**Échelle normale des températures.** — Il résulte de ces expériences que les différentes échelles fournies par les différents thermomètres à gaz ne sont pas rigoureusement identiques ; les écarts entre 0° et 100° sont très petits, mais leur existence est certaine. Il faut donc, pour avoir une *échelle de température rigoureusement définie* faire un choix de la *nature* du gaz, de son *mode de dilatation* et de sa *pression initiale*.

Le *thermomètre normal* choisi par le Bureau International des Poids et Mesures pour définir l'échelle pratique des températures, et partout adopté aujourd'hui, est le *thermomètre à hydrogène*, fonctionnant à volume constant et chargé de gaz sous une pression de 1.000 millimètres de mercure à la température de la glace fondante.

Pour les températures élevées, cette définition est inadmissible, parce que l'on atteindrait des pressions auxquelles les appareils ne résisteraient pas. L'emploi de la méthode à volume constant, c'est-à-dire à masse invariable, est en outre mauvais à cause de la perméabilité des enveloppes aux températures élevées. Il y aurait grand intérêt à pouvoir employer un gaz autre



que l'hydrogène, et à faire fonctionner le thermomètre à masse variable.

Dans l'état actuel des expériences aux températures élevées, il est impossible d'avoir des résultats exacts à 1° près, et même pratiquement, on est loin d'arriver à cette précision. Il est très vraisemblable que l'on peut, dans ces conditions, indifféremment employer pour la construction du thermomètre normal un gaz permanent quelconque. D'après les expériences précédentes, tous les gaz auraient une dilatation un peu supérieure à celle de l'hydrogène et leur coefficient de dilatation, qui baisse à mesure que la température s'élève, se rapprocherait de celui de l'hydrogène. Pour évaluer expérimentalement l'erreur possible avec un thermomètre normal ainsi modifié on ne possède actuellement que peu de données.

M. Crafts a comparé vers 1.500° la dilatation à pression constante de l'azote et de l'acide carbonique, et a trouvé pour ce dernier le coefficient moyen 0,00368 en admettant 0,00367 pour l'azote.

Les expériences ont été faites en déplaçant, dans un tube de Meyer, l'azote par l'acide carbonique ou l'acide carbonique par l'azote :

10 cc. Az <sup>2</sup> déplacent	10 cc. CO <sup>2</sup> déplacent
10,03 de CO <sup>2</sup>	9,95 de Az <sup>2</sup>
10,01	9,91
10,00	9,98
10,03	9,93
9,95	Moyenne : 9,94
10,09	
Moyenne : 10,02	

Les deux mesures donnent des différences positives et négatives du même ordre de grandeur ; mais il faut remarquer que l'écart observé ( $\frac{4}{1000}$  en moyenne) ne



dépasse guère les erreurs possibles d'expérience. Quoiqu'il en soit, l'acide carbonique qui s'éloigne beaucoup des gaz permanents à la température ordinaire, n'en diffère plus d'une façon appréciable à 1.500°.

M. Violle a fait des mesures comparatives sur le pyromètre à air employé à pression et volume constant dans ses mesures sur la chaleur spécifique du platine.

Vol. constant.	Pr. constante.	Différence.
1171°	1165°	6°
1169°	1166°	3°
1195°	1192°	3°

Il y a eu, en moyenne, un écart de 4° seulement entre les deux modes d'observation, et la majeure partie de cet écart doit être imputable à des variations accidentelles de la masse gazeuse résultant de la perméabilité des enveloppes.

On peut donc affirmer qu'en employant un gaz permanent quelconque avec un mode de dilatation quelconque, on ne s'écartera certainement pas plus de 5° sur 1000° de la température de l'échelle normale, et en réalité l'écart sera sans doute beaucoup moindre, il ne doit pas atteindre 1°.

Théoriquement, il serait préférable d'employer l'hydrogène sous une pression réduite, ce qui ne donnerait certainement pas des écarts de 1° avec l'échelle normale ; mais il y a toujours à craindre le passage de ce gaz à travers les enveloppes et sa combustion par l'oxygène ou les oxydes.

Pratiquement, il vaudra mieux prendre l'azote, dont la dilatation s'écarte peu de la dilatation de l'hydrogène, moins que ne le fait l'air.

Pour les températures élevées le thermomètre normal sera donc un thermomètre à azote.

**Echelle thermodynamique.** — Elle est définie, en partant du principe de Carnot appliqué à un cycle réversible fonctionnant entre deux sources à température constante, par la relation

$$\frac{L_1}{L_0} = \frac{T_1}{T_0} \quad (1)$$

1° *Expression approchée.* — Considérons le cycle de Carnot formé, comme l'on sait, de deux isothermes et de deux adiabatiques, et cherchons la quantité de chaleur absorbée suivant l'isotherme  $T_1$ .

Il résulte des expériences de Joule que l'on a approximativement :

$$L_1 = A \int p dv.$$

Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac donnent :

$$pv = R \left( \frac{1}{\alpha} + t \right)$$

$t$  est la température du thermomètre à gaz.

$$dv = -R \frac{dp}{p^2} \left( \frac{1}{\alpha} + t \right)$$

$$L_1 = -AR \left( \frac{1}{\alpha} + t_1 \right) \int_{p_1}^{p_1'} \frac{dp}{p} = AR \left( \frac{1}{\alpha} + t \right) \log \frac{p_1'}{p_1}$$

De même,

$$L_0 = AR \left( \frac{1}{\alpha} + t_0 \right) \log \frac{p_0'}{p_0}$$

L'équation (1) devient :

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{L_1}{L_0} = \frac{\frac{1}{\alpha} + t_1}{\frac{1}{\alpha} + t_0} \left( \log \frac{p_1'}{p_1} - \log \frac{p_0'}{p_0} \right) \quad (2)$$





Mais les expériences sur la détente adiabatique donnent

$$pv^\gamma = c^{te},$$

et en tenant compte des lois de Mariotte et de Gay-Lussac,

$$p^{1-\gamma} t^{-\gamma} = c^{te}$$

Par suite  $\frac{p_1}{p_0}$  ne dépend que du rapport  $\frac{t_1}{t_0}$  qui est le même tout le long des deux isothermes. Donc

$$\frac{p'_1}{p_0} = \frac{p''_1}{p'_0}$$

ou

$$\frac{p'_1}{p''_1} = \frac{p'_0}{p''_0}.$$

L'équation (2) prend alors la forme très simple

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{\frac{1}{\alpha} + t^1}{\frac{1}{\alpha} + t_0}$$

c'est-à-dire que *le rapport des températures absolues thermodynamiques est égal au rapport des températures absolues du thermomètre à gaz*; et si, dans les deux échelles, on convient de prendre égal à 100 l'intervalle compris entre les températures de la glace fondante et de la vapeur d'eau bouillante, on a, à toute température, l'égalité

$$T = \frac{1}{\alpha} + t.$$

Mais ce n'est là qu'une première approximation, car

nous avons employé des relations qui ne sont que grossièrement approchées : lois de Joule, de Mariotte et de Gay-Lussac.

2° Reprenons le problème par une méthode plus précise. Puisque  $T$  diffère très peu de  $\frac{1}{\alpha} + t$  et que les lois de Mariotte et Gay-Lussac sont approchées, on peut poser, suivant une méthode de calcul indiquée par M. Callendar

$$pv = RT(1 - \varphi)$$

$\varphi$  étant une fonction très petite de  $p$  et  $T$  (température thermodynamique).

On a alors entre la température du thermomètre à gaz et la température thermodynamique la relation

$$\frac{\frac{1}{\alpha} + t_0}{\frac{1}{\alpha} + t_1} = \frac{T_1(1 - \varphi_1)}{T_0(1 - \varphi_0)}$$

qui permettra de passer d'une échelle de température à l'autre si l'on connaît la valeur correspondante de  $\varphi$ .

Considérons, comme précédemment, le cycle de Carnot, et déterminons la chaleur de détente isotherme d'une façon plus précise, en utilisant les expériences de Thomson et Joule sur la détente à travers un tampon poreux, et celles de Regnault sur les écarts de la loi de Mariotte.

Ecrivons pour cela que les variations d'énergie entre deux états isothermes donnés sont les mêmes, soit dans la détente réversible, soit dans la détente de Joule et Thomson :

$$L_1 - A \int_{v_1}^{v_1''} p dv = - A (p_1'' v_1'' - p_1' v_1') + \int_{p_1'}^{p_1''} \frac{d\varepsilon_1}{dp} dp$$

$\varepsilon$  étant la variation de chaleur très faible du gaz avant

et après sa sortie du tampon poreux, dans l'expérience de Joule et Thomson.

On en tire

$$L_1 = A \int_{p'_1}^{p''_1} v dp + \int \frac{d\varepsilon_1}{dp} dp \text{ (à température constante).} \quad (3)$$

car

$$d(pv) = p dv + v dp.$$

La relation

$$pv = RT(1 - \varphi)$$

donne la valeur de  $v$  :

$$v = \frac{RT}{p}(1 - \varphi)$$

qui, portée dans l'équation (3), conduit à

$$L_1 = ART_1 \int_{p'_1}^{p''_1} \frac{dp}{p} - ART_1 \int \frac{\varphi_1 dp}{p} + \int \frac{d\varepsilon_1}{dp} dp. \quad (4)$$

De même, nous aurons :

$$L_0 = ART_0 \int_{p'_0}^{p''_0} \frac{dp}{p} - ART_0 \int \frac{\varphi_0 dp}{p} + \int \frac{d\varepsilon_0}{dp} dp. \quad (5)$$

Si nous introduisons ces valeurs dans l'expression du cycle de Carnot, après division par  $T_1$  et  $T_0$  nous devons retomber sur une identité :

$$\begin{aligned} \frac{L_1}{T_1} - \frac{L_0}{T_0} &= AR \log_e \frac{p'_1 p''_0}{p'_0 p''_1} \\ &- \int_{p'_1}^{p''_1} \left( AR \frac{\varphi_1}{p} - \frac{1}{T_1} \frac{d\varepsilon_1}{dp} \right) dp \\ &+ \int_{p'_0}^{p''_0} \left( AR \frac{\varphi_0}{p} - \frac{1}{T_0} \frac{d\varepsilon_0}{dp} \right) dp = 0 \end{aligned}$$

La loi de détente adiabatique donne

$$\frac{P_1' P_0'}{P_1 P_0} = 1 \quad \log_e \frac{P_1' P_0'}{P_1 P_0} = 0$$

Il faut alors pour que l'expression se réduise à une identité que

$$\frac{1}{T} \frac{d\varepsilon}{dp} = AR \frac{\varphi}{p} \text{ ou } \varphi = \frac{d\varepsilon}{dp} p \frac{1}{AR} \frac{1}{T}$$

Or, en se reportant aux expériences sur l'air de Joule et Thomson, on trouve tous calculs faits

$$\varphi = 0,001173 \frac{d_1}{p_0} \left( \frac{T_0}{T_1} \right)^3$$

$p_0$  étant la pression atmosphérique et  $T_0$  la température de la glace fondante.

Cen'estencorelàqu'unrésultatapproché, car nous nous sommes appuyés sur les expériences de Joule et Thomson et sur la loi de détente adiabatique; cependant l'approximation est plus grande. Si elle paraît suffisante pour l'air, elle ne l'est certainement pas pour l'acide carbonique. La formule ne doit donc pas non plus être tout à fait rigoureuse pour l'air.

M. Callendar a calculé la correction à faire aux indications du thermomètre à air par extrapolation jusqu'à 1000° et a obtenu les résultats suivants :

INDICATIONS du thermomètre centigrade.	VOLUME CONSTANT		PRESSION CONSTANTE	
	$\varphi$	$\Delta t$	$\varphi$	$\Delta t$
degrés.				
0	0,001173	0	0,001173	0
100	0,000627	0	0,000457	0
200	0,000393	0,04	0,000225	0,084
300	0,000267	0,09	0,000127	0,20
500	0,000147	0,23	0,000052	0,47
1 000	0,000054	0,62	0,000012	1,19



Les écarts du thermomètre à air pour les températures élevées sont donc très faibles lorsque l'accord est établi aux points  $0^{\circ}$  et  $100^{\circ}$  ; il n'y aura pas à se préoccuper des différences entre les indications du thermomètre thermodynamique et celles du thermomètre à gaz.

On peut utiliser les mêmes expériences de Joule et Thomson pour déterminer la température absolue de fusion de la glace dans l'échelle thermodynamique.

Voici les résultats du calcul de M. Lehrfeldt ; il donne les indications suivantes correspondantes du thermomètre à gaz à volume constant et celles du thermomètre thermodynamique :

	Thermomètre à gaz.	Thermomètre thermodynamique.
Hydrogène . . . . .	273,08	272,8
Air . . . . .	272,48	273,27
Azote . . . . .	273,13	273,2
Acide carbonique . . .	268,47	( 274,83 (Thomson). ( 273,48 (Natanson).

La température thermodynamique de la glace fondante devrait dans tous les cas être la même ; les écarts résultent des incertitudes que comporte la mesure de la chaleur de détente. On doit, d'après ces résultats, adopter pour la température de fusion de la glace  $+ 273^{\circ},0$  avec une incertitude sur ce nombre d'au moins  $0^{\circ},2$ .

## CHAPITRE II

### THERMOMÈTRE NORMAL

**Thermomètre de Sèvres.** — Ce thermomètre est un thermomètre à volume constant rempli d'hydrogène pur et sec, sous la pression de 1 mètre de mercure à la température de la glace fondante. Il comprend deux parties essentielles : le *réservoir* renfermant la masse gazeuse invariable et le *manomètre* servant à mesurer la pression de cette masse gazeuse.

Le *réservoir* est formé d'un tube en platine iridié dont la contenance est de 1,03899 litre à la tempéra-

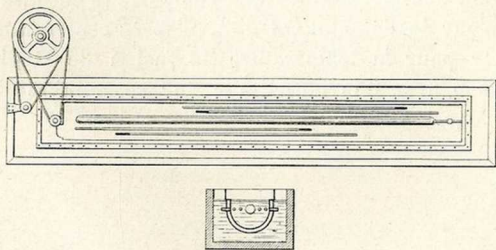


Fig. 1.

ture de la glace fondante. Sa longueur est de 1<sup>m</sup>,10 et son diamètre extérieur de 0<sup>m</sup>,036. Il est relié au manomètre par un tube capillaire en platine d'un diamètre

de 0,7 millimètre. On ne peut pas descendre plus bas sans trop ralentir l'établissement de l'équilibre des pressions.

Ce réservoir est supporté horizontalement dans une double boîte à circulation intérieure d'eau. Pour la détermination du point 100 indispensable à la graduation, le réservoir peut être placé de la même façon dans une étuve à vapeur horizontale, composée de plusieurs enveloppes concentriques.

*Manomètre.* — L'appareil manométrique est monté sur un support en fer de 2<sup>m</sup>,10 de hauteur, qui est formé d'un rail de chemin de fer fortement boulonné sur un trépied en fer forgé. Les parties latérales opposées de ce rail, rabotées sur toute leur longueur, portent des glissières sur lesquelles les tubes manométriques et le baromètre sont maintenus.

La figure 2 représente la disposition convenablement modifiée de l'appareil manométrique. Il se compose essentiellement d'un manomètre à air libre dont la branche ouverte sert de cuvette à un baromètre. L'autre branche, fermée à mi-hauteur par une pièce d'acier, est reliée au réservoir thermométrique par le tube capillaire de platine. Les deux tubes manométriques, de 25 millimètres de diamètre intérieur chacun, s'engagent dans leur partie inférieure dans un bloc d'acier. Ils communiquent entre eux par des canaux de 5 millimètres de diamètre pratiqués dans ce bloc. Un robinet à vis permet de supprimer cette communication. Un deuxième robinet à 3 voies est vissé sur le même bloc. L'une de ses branches peut servir à l'écoulement du mercure; l'autre, à laquelle on a adapté un long tube d'acier flexible, met le manomètre en communication avec un grand réservoir de mercure, que

l'on peut déplacer verticalement le long du support, soit rapidement à la main, soit micrométriquement à l'aide d'une vis.

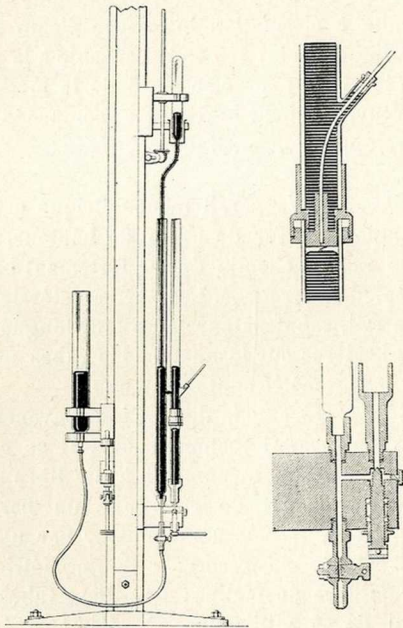


Fig. 2.

Le baromètre qui plonge dans la branche ouverte est fixé par sa partie supérieure sur un chariot dont le déplacement vertical est commandé sur une longueur de 0<sup>m</sup>,70 par une forte vis. Celle-ci est maintenue à ses deux extrémités par deux viroles qui lui permettent de tourner sans se déplacer longitudinalement; elle s'engage dans un écrou, fixé sur le chariot, et porte à son extrémité inférieure un pignon denté qui engrène



avec une roue d'angle. Il suffit de faire tourner cette roue en agissant sur la tringle qui lui sert d'axe pour faire monter ou descendre le chariot avec le tube du baromètre. Ce dernier a un diamètre de 25 millimètres à sa partie supérieure. La chambre est munie de deux pointes en verre noir soudées à l'intérieur du tube à 0<sup>m</sup>,08 et 0<sup>m</sup>,16 de l'extrémité. La partie terminale de ces pointes, recourbée vers le bas, coïncide sensiblement avec l'axe de la chambre barométrique. La partie du baromètre qui s'engage dans la branche ouverte du manomètre a un diamètre intérieur de 0<sup>m</sup>,01 et se termine en bas par un tube plus étroit recourbé vers le haut.

La pièce d'acier qui termine la branche fermée s'adapte sur ce tube comme un bouchon, ne laissant entre elle et la paroi intérieure du tube qu'un espace très étroit qu'on a rempli de mastic. Elle s'appuie sur le bord supérieur de ce tube sur lequel elle est encore maintenue par des rondelles de cuir fortement serrées. Elle se termine à sa partie inférieure par une face polie parfaitement plane, que l'on a réglée dans un plan horizontal. Au centre de cette surface, près de l'embouchure du canal qui prolonge le tube de jonction, on a fixé une pointe en platine très fine, dont l'extrémité, destinée à servir de repère, est à une distance de 0<sup>mm</sup>,6 environ de la surface plane.

Cette pièce est surmontée d'un tube de 25 millimètres de diamètre intérieur, ouvert par le haut et relié en bas à la branche ouverte du manomètre.

Comme la mesure d'une colonne de mercure s'effectue plus commodément et avec plus de précision lorsque les ménisques dont on veut connaître la différence de hauteur sont situés dans la même verticale, on a recourbé le baromètre de façon à amener dans une

même verticale l'axe de la branche fermée du manomètre et celui de la branche barométrique. Dans ces conditions, la communication entre les deux branches manométriques étant établie, la pression totale du gaz renfermé dans le réservoir du thermomètre est donnée par la différence de niveau du mercure dans ces tubes superposés.

La mesure des pressions s'opère à l'aide d'un cathétomètre muni de trois lunettes, qui sont munies chacune d'un micromètre et d'un niveau. Le tambour des micromètres est divisé en 100 parties : à la distance de laquelle on observe le manomètre, chaque division du tambour correspond à  $0^{\text{mm}},002$  environ.

La méthode adoptée pour la mesure des pressions consiste à déterminer la position de chaque ménisque du mercure par rapport à une règle fixe, suspendu à proximité des tubes manométriques, à la même distance que ceux-ci des lunettes du cathétomètre.

L'une des principales difficultés que présente la mesure des pressions est celle de l'éclairage des ménisques. Le procédé employé par M. Chappuis consiste à rapprocher une pointe opaque de la surface du mercure jusqu'à ce que son image réfléchiée dans le mercure apparaisse dans la lunette d'observation à une très petite distance de l'image droite. Ces deux images étant presque au contact, on parvient aisément à placer les fils du micromètre à égale distance de chacune d'elles, à l'endroit précis où doit se trouver l'image de la surface réfléchissante. Pour que l'image de la pointe apparaisse dans toute sa netteté, il convient de l'éclairer par derrière au moyen d'un faisceau lumineux passant par une fente verticale. La pointe et son image se détachent alors en noir sur un fond lumineux. L'emploi des pointes en verre noir est préférable à celui des pointes en acier, à cause



de leur inaltérabilité et de la plus grande netteté des contours.

Le procédé des pointes ne peut être employé avec avantage que dans des tubes larges, où la surface réfléchissante du mercure qui contribue à la formation de l'image ne présente pas de courbure sensible.

*Espace nuisible.* — Il comprend l'espace occupé par le gaz : 1° dans la partie du tube capillaire qui n'est pas soumise aux mêmes variations de température que le réservoir thermométrique ; 2° dans la pièce d'acier formant bouchon, qui surmonte la branche fermée du manomètre ; 3° dans le tube manométrique entre le mercure et le plan horizontal qui termine la pièce d'acier. Le mercure est supposé affleurer la pointe servant de repère.

La capacité du tube capillaire a été déterminée par un jaugeage au mercure ; elle a été trouvée égale à  $0^{\text{cc}},567$ . La longueur du tube capillaire étant de 1 mètre, si l'on retranche de cette capacité celle de 3 centimètres du tube, qui sont exposés aux mêmes températures que le réservoir, savoir  $0^{\text{cc}},015$ , on obtient  $0^{\text{cc}},552$ .

Le tube capillaire s'engage sur une longueur de 27 millimètres dans la pièce d'acier servant de bouchon. L'épaisseur totale de ce bouchon est de  $28^{\text{mm}},3$  ; donc la partie du canal comprise entre l'extrémité du tube capillaire et la face inférieure du bouchon a  $1^{\text{mm}},3$  de longueur. Comme son diamètre est  $1^{\text{mm}},35$ , la capacité de ce canal est  $0^{\text{cc}},0019$ .

L'espace compris entre une section transversale du tube manométrique passant par la pointe et la surface plane du bouchon est de  $0^{\text{cc}},3126$ . Pour avoir le volume total occupé par le gaz, il faut encore ajouter à cet espace le volume de mercure déprimé dans le tube manométrique par suite de la courbure du ménisque. Le rayon de ce tube



étant égal à  $12^{\text{mm}},235$ , on trouve pour ce volume  $0^{\text{cc}},205$ .

On a donc, en résumé, pour l'espace nuisible, la somme des volumes suivants :

Capacité du tube capillaire . . . . .	$0^{\text{cc}},5520$
Volume du canal dans le bouchon . . . . .	19
Capacité du tube manométrique entre la pointe et le plan . . . . .	3126
Volume du mercure déprimé . . . . .	2050
Espace nuisible total. . . . .	$1^{\text{cc}},0715$

Lorsque le mercure n'affleure pas la pointe, on aura en outre à ajouter à cette valeur  $0^{\text{cc}},4772$  par millimètre d'écartement entre la pointe et le sommet du ménisque.

La *dilatation du métal du réservoir* a été mesurée par la méthode de Fizeau ; ce volume prend, aux différentes températures, les valeurs suivantes :

— $20^{\circ}$ . . . . .	$1^{\text{,}}03846$
0 . . . . .	$1^{\text{,}}03899$
20 . . . . .	$1^{\text{,}}03926$
40 . . . . .	$1^{\text{,}}04007$
60 . . . . .	$1^{\text{,}}04061$
80 . . . . .	$1^{\text{,}}04117$
100 . . . . .	$1^{\text{,}}04173$

La *variation de capacité du réservoir* due aux changements de pression a également été étudiée ; par millimètre de mercure, elle est de  $0^{\text{mm}^3},02337$ , soit

Pour $0^{\text{mm}}$ . . . . .	$0^{\text{mm}^3}$
— 100 . . . . .	2,3
— 200 . . . . .	4,7
— 300 . . . . .	7,0
— 400 . . . . .	9,3

On vérifie de temps en temps le zéro en ramenant le réservoir à la température de la glace fondante ; il y a constance absolue, même après chauffage à  $100^{\circ}$ . L'écart est de  $0^{\text{mm}},03$  au plus pour une pression de 995 millimètres.

**Thermomètre de M. H.-L. Callendar.** — Pour la gra-

duction du pyromètre à résistance de platine, M. Callendar a étudié un dispositif du thermomètre à gaz dans lequel l'espace nuisible est réduit au minimum par un dispositif ingénieux qui consiste à interposer sur le trajet du tube capillaire une colonne d'acide sulfurique que l'on ramène toujours à la même position. On peut alors laisser dans le manomètre des espaces vides de volume quelconque, ce qui simplifie les mesures.

Le réservoir est en verre, sa capacité est de  $77^{\text{cc}},01$ . Le tube capillaire a un diamètre de 0,3 millimètre. Il est relié à un petit tube en U de 2 millimètres de diamètre qui renferme l'acide sulfurique. La valeur totale de l'espace nuisible est ainsi réduit à 0,84 centimètre cube.

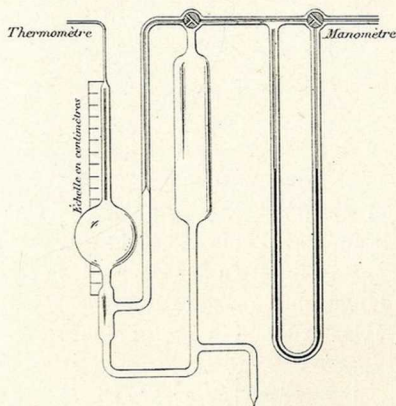


Fig. 3.

On ramène avant chaque mesure l'acide sulfurique affleurer à un trait de repère. La densité de ce liquide étant 7 fois moindre que celle du mercure, les erreurs commises sur son niveau doivent être divisées par 7 pour être exprimées en hauteur de mercure. L'emploi de cette colonne d'acide sulfurique a l'inconvénient

d'obliger l'opérateur à suivre constamment l'appareil pendant toute la durée de l'échauffement et du refroidissement afin de maintenir l'équilibre de pression de part et d'autre de cette colonne ; sans quoi elle serait chassée dans le manomètre ou absorbée dans le réservoir.

Le *manomètre* est un manomètre à air libre ordinaire que l'on lit conjointement avec la hauteur du baromètre.

Le *coefficient de dilatation* du verre dur employé pour la construction du thermomètre a été mesuré sur un tube de même fabrication, à l'aide de deux microscopes portés par une vis micrométrique. Un tube témoin froid pouvait être placé devant les microscopes pour vérifier l'invariabilité de leur distance.

COEFFICIENT DE DILATATION MOYEN

$t$	$\alpha$
17°	0,00000635
102°	0,00000706
222°	0,00000740
330°	0,00000769
481°	0,00000810

Après un chauffage à 400°, on a des changements permanents atteignant 0,02 à 0,05 p. 100.

Si l'on reprend le zéro à des intervalles de temps plus ou moins longs, on constate des déplacements permanents ; le tableau suivant donne quelques exemples :

DATES	THERMOMÈTRE à oxygène.	THERMOMÈTRE à azote.	OBSERVATIONS
21 janvier 1885	millimètres 693,1	millimètres 695,4	Remplissage fait à 300° ; mesure faite 4 jours après.
22 —	692,9	695,1	
23 —	692,9	694,9	Après chauffage à 100°.
25 —	692,0	693,8	
25 —	692,2	694,1	Après chauffage à 100°.



Ce déplacement du zéro a été attribué à une condensation partielle de l'air par le verre. Le verre, corps amorphe se *rapprochant dans une certaine mesure des liquides*, dissout des gaz, surtout aux températures élevées.

Pour les températures supérieures à 300°, cet inconvénient devient très grave surtout quand le gaz est de l'hydrogène. Ce gaz disparaît progressivement par dissolution dans le verre, ou oxydation aux dépens de ses éléments. On doit nécessairement revenir à l'azote. Ce fait a été observé par MM. Chappuis et Harker au cours d'une étude sur le pyromètre à résistance de platine au cours de laquelle les températures mesurées se sont élevées jusqu'à 600°.

**Thermomètre pour les hautes températures.** — Il n'a pas été réalisé jusqu'ici pour la mesure des températures élevées de thermomètre à gaz assez précis pour pouvoir être considéré comme un appareil normal. Nous indiquerons, en étudiant les pyromètres à gaz, les conditions que doit remplir un semblable appareil et les raisons de ces conditions. Nous en donnerons seulement ici un résumé sommaire.

Le gaz doit être l'azote.

Le réservoir doit être en porcelaine émaillée sur les deux faces.

Les mesures doivent être faites par la méthode du thermo-voluménomètre ou par toute autre méthode ne supposant pas l'invariabilité longtemps prolongée de la masse gazeuse.

Dans l'état actuel le thermomètre normal de Sèvres permet de faire des mesures jusqu'à 100°.

Celui de Callendar a été employé jusqu'à 600° et

pourrait sans doute, avec un réservoir de porcelaine, fonctionner convenablement jusqu'à 1000°.

On pourrait aller par la méthode du volumétre jusqu'à 1300°. Pour aller plus haut il faudra fabriquer une porcelaine spéciale moins fusible que la porcelaine dure ordinaire, ou à son défaut revenir au platine en atmosphère oxydante qui permettrait peut-être de monter jusqu'à 1600°.

---



## CHAPITRE III

### PYROMÈTRE A GAZ

Le thermomètre à gaz n'est pas, comme nous l'avons dit plus haut, d'un emploi obligatoire pour la mesure des températures; il suffit de s'en servir pour le repérage des différents procédés employés dans l'évaluation des températures, mais *a priori* il n'y a pas non plus de motifs absolus pour le laisser systématiquement de côté en dehors de ces cas de repérage. En fait il a souvent été employé; nous allons passer en revue les différentes tentatives d'emploi dont il a été l'objet et en discuter les résultats.

**Matière du réservoir.** — Le point le plus important à considérer est le choix de la matière qui constitue le réservoir; il faut connaître sa dilatation pour tenir compte de la variation de son volume sous l'action de la chaleur; il faut être assuré de son imperméabilité.

Trois corps ont été employés jusqu'ici pour constituer ces réservoirs : le platine, le fer et la porcelaine.

Le *platine*, malgré son prix élevé, a été employé par Pouillet et Becquerel; il a sur le fer l'avantage de ne pas être oxydable, sur la porcelaine celui de ne pas être fragile. Son coefficient de dilatation croît d'une façon régulière avec la température :

	Entre 0° et 100°	Entre 0° et 1000°
Coeff. moyen linéaire	0,000007	0,000009

Au cours d'une discussion très vive entre H. Sainte-Claire-Deville et E. Becquerel, le premier de ces savants découvrit que le platine était très perméable à l'hydrogène, gaz dont la présence est fréquente dans les flammes aux points où la combustion n'est pas achevée. Le platine fut alors complètement abandonné, à tort peut-être ; on peut, dans bien des cas, être certain de l'absence de l'hydrogène, et les expériences très précises de Randall ont montré que le platine au rouge était encore absolument imperméable à tous les gaz autres que l'hydrogène, même en faisant le vide à l'intérieur de l'appareil.

Le fer n'a pour lui que son bon marché ; il est aussi perméable à l'hydrogène que le platine ; il est non seulement oxydable à l'air, mais il est encore attaqué par l'acide carbonique et la vapeur d'eau. Le seul gaz que l'on puisse employer avec le fer est donc l'azote pur. Le coefficient de dilatation du fer est plus élevé et croît plus vite que celui du platine :

	Entre 0° et 100°	Entre 0° et 1000°
Coeff. moyen linéaire	0,000012	0,000015

En outre cet accroissement ne se fait pas régulièrement ; il se produit, à 850°, au moment de la transformation allotropique, un changement brusque de longueur, une contraction de 0,25 p. 100.

Le fer est très difficile à obtenir pur ; des quantités très faibles de carbone modifient un peu la valeur du coefficient de dilatation. En outre, le changement d'état de l'acier à 710°, correspondant à la récalescence, est accompagné à l'échauffement d'une contraction linéaire variant avec la teneur en carbone de 0,05 à 0,15 p. 100.

La *porcelaine* fut adoptée à la suite de la discussion entre H. Sainte-Claire-Deville et Becquerel ; elle était



considérée comme absolument imperméable, mais sans preuves bien décisives.

La porcelaine même bien cuite est constituée par une pâte un peu poreuse et perméable ; ce n'est que la couverte qui assure l'étanchéité. Mais cette couverte peut parfois présenter des solutions de continuité ; comme elle se ramollit au delà de  $1000^{\circ}$ , elle est susceptible de se crever par place si on laisse longtemps un excès de pression à l'intérieur de l'appareil. D'après Holborn et Wien, la couverte se perce dès  $1100^{\circ}$ , quand on établit une différence de pression un peu notable dans le sens du soulèvement de cette couverte.

Enfin, comme tous les verres, la porcelaine dissout les gaz, et, en particulier, la vapeur d'eau qui la traverse assez rapidement. Un pyromètre, laissé longtemps dans la flamme vers  $1200^{\circ}$ , se remplit de vapeur d'eau que l'on voit se condenser dans le manomètre au bout de quelques semaines.

Les expériences de M. Crafts ont montré que la vitesse du passage de la vapeur d'eau à travers la porcelaine, dans un pyromètre de 60 à 70 centimètres cubes de capacité et à la température de  $1350^{\circ}$ , était de  $0^{\text{er}},002$  de vapeur d'eau à l'heure.

On ne pourra donc employer en toute certitude la porcelaine que jusqu'à  $1000^{\circ}$  au moins dans les procédés thermométriques qui supposent l'invariabilité de la masse gazeuse.

La dilatation de la porcelaine a été l'objet d'un grand nombre de mesures qui, pour des porcelaines de fabriques très différentes, donnent des nombres voisins : le coefficient linéaire moyen, entre  $0^{\circ}$  et  $1000^{\circ}$ , varie entre  $0,000045$  et  $0,00005$  pour les porcelaines dures, c'est-à-dire cuites, à une température voisine de  $1400^{\circ}$ .

Voici les résultats d'expériences faites par M. H. Le

Chatelier et par M. Coupeaux ; les expériences ont été faites avec des baguettes de porcelaine de 100 millimètres de longueur et les nombres ci-dessous expriment l'allongement de ces baguettes en millimètres.

	TEMPÉRATURES					
	0°	200°	400°	600°	800°	1 000°
Bayeux . . . . .	»	0,075	0,166	0,266	0,367	0,466
Sèvres dure (cuite à 1 400°).	»	0,078	0,170	0,270	0,378	0,470
Limoges . . . . .	»	0,076	0,168	0,268	0,360	0,465
Sèvres nouvelle (cuite à 1 400°)	»	0,090	0,188	0,290	0,390	0,490

Ces nombres doivent être triplés pour avoir la dilatation cubique.

La porcelaine présente un dernier inconvénient : la couverte n'est mise qu'à l'extérieur des récipients, de sorte que la porosité de la pâte donne une incertitude provenant de la condensation inégale des gaz aux températures croissantes.

D'après Barus, il est impossible de remplir d'air sec un pyromètre non verni intérieurement à la température ordinaire. On n'arrive pas à chasser l'eau en faisant le vide à plusieurs reprises et en y faisant rentrer de l'air sec. Un appareil rempli ainsi marquera entre la glace fondante et l'ébullition de l'eau de 150° à 200°. En le remplissant à 100°, cela ne suffit pas encore : il marquera 115° dans le même intervalle. Barus pense qu'à 400°, en répétant l'opération plusieurs fois, on pourra considérer le pyromètre comme rempli d'air sec.

**Corrections et causes d'erreurs.** — 1° *Thermomètre à volume constant.* — Il nous faut maintenant préciser la formule du thermomètre à air, en tenant compte des variations de volume du récipient, de la température



ambiante qui change la densité du mercure, et enfin du volume de l'espace nuisible.

Nous avons trois séries d'observations à faire pour déterminer une température donnée :

$$\begin{aligned} P_0 V_0 &= n_0 RT_0 \\ P_{100} V_{100} &= n_{100} RT_{100}. \\ PV &= n RT \end{aligned}$$

en posant

$$T = \frac{1}{z} + t.$$

Les deux premières séries servent à déterminer  $\frac{1}{z}$ . Il est préférable, sauf pour des recherches de haute précision, de prendre  $\frac{1}{z}$  dans les résultats antérieurs, et de ne se servir de l'expérience à  $100^\circ$ , si toutefois on la fait, que pour contrôler son habileté expérimentale.

En divisant la 3<sup>e</sup> équation par la 1<sup>re</sup>, on a la relation employée

$$\frac{PV}{P_0 V_0} = \frac{H \Delta V}{H_0 \Delta_0 V_0} = \frac{n RT}{n_0 RT_0} = \frac{n T}{n_0 T_0} \quad (8)$$

$H$  et  $H_0$  sont les hauteurs du mercure,  $\Delta$  et  $\Delta_0$  les densités de ce métal.

Dans une première approximation, négligeons les différences entre  $V$  et  $V_0$ ,  $n$  et  $n_0$ ,  $\Delta$  et  $\Delta_0$ . On aura alors une valeur approchée  $T'$  de la température cherchée :

$$T' = \frac{1}{z} \frac{H}{H_0} \quad (9)$$

car

$$T_0 = \frac{1}{z}.$$

Voyons maintenant la *correction*  $dT$  à faire à  $T'$  pour avoir la température exacte.

Prenons dans ce but la différentielle logarithmique de (8) :

$$\frac{dT}{T} = \frac{d\Delta}{\Delta} + \frac{dV}{V} - \frac{dn}{n}. \quad (10)$$

Puis évaluons-en les différents termes ; soient  $t_1$  et  $t_2$  les températures ambiantes absolues quand le récipient est aux températures  $T$  et  $T_0$ .

$$1^\circ \quad \frac{d\Delta}{\Delta} = \frac{\Delta - \Delta_0}{\Delta_0}$$

$$\Delta = \Delta [1 - k (t_2 - t_1)]$$

$$k = 0,00018 (t_2 - t_1)$$

$$\frac{d\Delta}{\Delta} = -0,00018 (t_2 - t_1)$$

$$2^\circ \quad \frac{dV}{V} = \frac{V - V_0}{V_0}$$

$$V = V_0 [1 + k' (T - T_0)]$$

$$k' (\text{porcelaine}) = 0,0000135$$

$$\frac{dV}{V} = 0,0000135 (T - T_0)$$

en négligeant les variations de volume du réservoir dues aux changements de pression.

La variation de la masse gazeuse provient de l'espace nuisible entre le réservoir et le manomètre,

$$3^\circ \quad -\frac{dn}{n} = \frac{x_2 - x_1}{n_0}$$

en appelant  $x_2$  et  $x_1$  les nombres de molécules contenues dans l'espace nuisible  $\varepsilon$  aux températures  $t_1$  et  $t_2$  ; on a en effet,  $N$  étant la masse totale contenue dans l'appareil,

$$n = N - x_2$$

$$n_0 = N - x_1$$

$$n - n_0 = -(x_2 - x_1)$$

Déterminons  $x_1$  et  $x_2$  :

$$P_0 \varepsilon = x_1 R t_1$$

$$P \varepsilon = x_2 R t_2$$

$$-\frac{dn}{n_0} = \frac{\varepsilon}{V_0} \left( \frac{P}{t_2} - \frac{P_0}{t_1} \right) \frac{T_0}{P_0}$$

En remarquant que

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T'}{T_0}$$

il vient

$$-\frac{dn}{n_0} = \frac{\varepsilon}{V_0} \left( \frac{T'}{t_2} - \frac{T_0}{t_1} \right)$$

Posons :

$$t = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

$$\theta = \frac{t_1 - t_2}{2}$$

Après transformation, on a :

$$\frac{dn}{n_0} = -\frac{\varepsilon}{V_0} \left( \frac{T' - T_0}{t} - \frac{\theta}{t} \frac{T' + T_0}{t} \right)$$

Ces transformations successives ont eu pour but de mettre en évidence dans la formule

- 1° Le rapport de l'espace nuisible au volume total  $\frac{\varepsilon}{V_0}$ ;
- 2° La température mesurée  $T' - T_0$ ;
- 3° La variation de la température ambiante  $\theta$  qui sont les trois facteurs essentiels dont dépend la correction en question.

La formule (6) devient alors :

$$\frac{dT}{T'} = -0,00018 (t_2 - t_1) + 0,000135 (T' - T_0) - \frac{\varepsilon}{V_0} \left( \frac{T' - T_0}{t} - \frac{\theta}{t} \frac{T' + T_0}{t} \right)$$

Faisons une application numérique pour nous rendre compte de l'importance de ces termes correctifs, dans les trois cas suivants :

$$T' - T_0 = 500^{\circ}$$

$$T' - T_0 = 1000^{\circ}$$

$$T' - T_0 = 1500^{\circ}$$

En prenant :

$$\frac{\varepsilon}{V_0} = 0,01,$$

$$t = 27^{\circ} + 273^{\circ} = 300^{\circ},$$

$$2\theta = 10^{\circ},$$

on a :

$$dT_{500} = - 1^{\circ},4 + 5^{\circ},15 + 13^{\circ},1 = 16^{\circ},85$$

$$dT_{1000} = - 2^{\circ},3 + 17^{\circ},0 + 38^{\circ},2 = 52^{\circ},9$$

$$dT_{1500} = - 3^{\circ},7 + 35^{\circ},7 + 90^{\circ},0 = 122^{\circ},5$$

Ces nombres montrent l'importance capitale de l'espace nuisible dont le volume exact est impossible à connaître. Ce procédé de calcul des corrections par les différentielles logarithmiques n'est qu'approché et ne conviendrait pas pour des mesures réelles, mais il permet de rendre plus claire la discussion générale des causes d'erreur.

Voyons quelle incertitude sur la température peut résulter de l'incertitude qui subsiste sur le volume de l'espace nuisible. En réalité, il y a un passage continu de la température élevée du pyromètre à la température ambiante sur une longueur qui peut varier de 10 à 30 centimètres, suivant l'épaisseur des parois du four. Les volumes du réservoir et de l'espace nuisible que l'on doit prendre pour que les formules ci-dessus soient exactes doivent être tels que la pression réelle soit égale à la pression que l'on aurait en supposant un





changement brusqué et total de la température à un point limite fictif, séparant la partie chauffée du réservoir de la partie froide. On estime la position probable de ce point, et si l'estimation est mal faite, on commet deux erreurs, l'une sur le volume réel chauffé, et l'autre sur le volume de l'espace nuisible, erreurs égales et de signe contraire, en ce qui concerne le volume.

Pour le calcul de cette *erreur*, on peut comme pour le calcul des corrections employer la méthode des différentielles logarithmiques.

Appliquant la même formule que ci-dessus, on trouve pour l'erreur relative  $\frac{dT}{T}$  :

$$\frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V_0} \left( \frac{T' - T_0}{t} - \frac{\theta}{t} \cdot \frac{T' + T_0}{t} \right),$$

et en négligeant le deuxième terme de la parenthèse qui est relativement très petit :

$$\frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V_0} \left( \frac{T' - T_0}{t} \right)$$

Soit la section du tube capillaire égale à 1 millimètre carré, le volume du récipient 100 centimètres cubes, et une incertitude de 100 millimètres sur la position du point de passage, ce qui n'est pas toujours exagéré, on trouve les erreurs suivantes sur les températures :

$$dT_{500} = 1^{\circ},7$$

$$dT_{1000} = 3^{\circ},9$$

$$dT_{1500} = 8^{\circ},5.$$

On peut donc compter que à 1000°, l'erreur résultant de l'incertitude sur l'origine de l'espace nuisible peut atteindre plusieurs degrés pour un réservoir de 100 centimètres cubes.

Une seconde cause d'erreur résulte des changements de masse par suite des entrées ou des sorties de gaz. On aurait de même par les différentielles logarithmiques :

$$\frac{dT}{T} = - \frac{dn}{n_0}$$

Reportons-nous à l'expérience de M. Crafts. Il rentre par heure à 1350° dans un réservoir de 100 centimètres cubes en porcelaine, 0<sup>sr</sup>,002 de vapeur d'eau, soit 0,225 molécule-milligramme ; le volume initial renfermé au début est 4,5 molécules-milligrammes :

$$\frac{dT}{T} = \frac{0,225}{4,5} = 0,05$$

ce qui conduit à une erreur de

$$dT_{1350^\circ} = 70^\circ \text{ environ}$$

pour une expérience ayant duré 1 heure.

Ce calcul met en évidence les erreurs énormes, pouvant résulter de la pénétration d'un gaz étranger, dans l'espace d'une heure, durée bien inférieure à la durée habituelle des expériences. Il est vrai que cette erreur décroît vite avec la température, et elle est très probablement nulle à 1000° s'il n'y a pas de défaut dans la couverture.

2° *Thermomètre à pression constante.* — Nous employons toujours la même formule (4) :

$$\frac{H\Delta V}{H_0\Delta_0V_0} = \frac{nRT}{n_0RT_0}$$

qui donne dans une première approximation,

$$\frac{T}{T_0} = \frac{n_0}{n}$$



En appelant  $t_1$  et  $t_2$  les températures ambiantes absolues correspondant à  $T_0$  et  $T$ ,  $u_1$  et  $u_2$  les volumes correspondants de l'espace nuisible et du mesureur. On a pour déterminer  $n$  et  $n_0$  les relations

$$n_0 = N - x_1 = \frac{H_0 \Delta_0 V_0}{T_2 \cdot T_1},$$

$$n = N - x_2,$$

$$n = n_0 - (x_2 - x_1),$$

$$x_2 = \frac{H \Delta u_2}{R t_2},$$

$$x_1 = \frac{H_0 \Delta_0 u_1}{R t_1}.$$

Comme précédemment, il faut faire subir une correction à la température approchée  $T'$  ainsi obtenue.

$$\frac{dT}{T'} = \frac{dH}{H_0} + \frac{d\Delta}{\Delta_0} + \frac{dV}{V_0}$$

expression dont les termes ont une valeur connue.

Voyons maintenant les causes d'erreur et discutons leur importance.

L'erreur résultant de l'incertitude sur la limite du volume chaud et froid est :

$$\frac{dT}{T'} = \frac{dn_0}{n_0} - \frac{dn}{n} = \frac{dn_0}{n_0} \left( 1 - \frac{T'}{T_0} \right) = - \frac{dn_0}{n_0} \left( \frac{T' - T_0}{T_0} \right).$$

Soit comme précédemment :

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{1}{1000}.$$

On trouve :

$$dT_{500} = 1^{\circ},5,$$

$$dT_{1000} = 5^{\circ},$$

$$dT_{1500} = 9^{\circ},3.$$

Les erreurs de ce fait sont donc plus grandes encore que dans la méthode à volume constant.

Pour faire exactement la correction due à l'espace nuisible, on peut employer la méthode du *compensateur* de Regnault, comme l'ont fait Sainte-Claire-Deville et Troost; cela permet alors de placer les appareils de mesure très loin du feu, ce qui facilite beaucoup les expériences.

Examinons maintenant l'erreur résultant des rentrées des gaz extérieurs :

$$\frac{dT}{T} = \frac{dn}{n} = \frac{dn_0}{n_0} \frac{T}{T_0}$$

Pour l'expérience de M. Crafts, l'erreur serait de  $413^\circ$  au lieu de  $70^\circ$ , le réservoir étant initialement rempli à la pression atmosphérique.

On voit donc qu'à tous les points de vue, la méthode à volume constant est plus précise que celle à pression constante; le défaut de résistance des enveloppes est le seul obstacle qui s'oppose à son emploi dans la pratique.

3° *Thermomètre voluménomètre*. — La seule méthode rationnelle pour la mesure des températures élevées est, comme nous l'avons déjà dit, celle dite du voluménomètre de Becquerel, qui n'exige pas l'invariabilité de la masse gazeuse pendant toute la durée de l'expérience. Elle consiste à mesurer les changements de pression résultant d'une variation donnée de la masse gazeuse contenue dans le réservoir. Becquerel employait des changements de masse très faibles; les changements de pression sont alors également faibles, ce qui diminue la précision des mesures.

Il n'y a aucun inconvénient théorique à arriver au vide absolu, ou ce qui est pratiquement plus simple au



vide de la trompe à eau, comme l'ont fait MM. Mallard et Le Chatelier ; cela augmente considérablement la précision. Si le vide est absolu, on a la relation

$$\frac{PV}{RT} = n = \frac{P_0 u_0}{RT_0}$$

$u_0$  étant le volume du mesureur correspondant à la température ambiante  $T_0$ . Si les deux capacités sont remplies sous la pression atmosphérique, on a  $P = P_0$  et alors

$$\frac{T'}{T_0} = \frac{u}{V}$$

Il y a deux corrections à faire : la première relative à la dilatation de l'enveloppe, la deuxième à la différence entre  $P$  et  $P_0$  quand le vide a été fait au moyen de la trompe :

$$\frac{dT}{T'} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}$$

En général,  $dP$  est voisin de 15 millimètres de mercure, ce qui donne

$$\frac{dP}{P} = 0,02.$$

De plus,

$$\begin{aligned} \frac{dV}{V} &= 0,0000135 (T' - T_0), \\ \frac{dT}{T'} &= -0,02 + 0,0000135 (T' - T_0). \end{aligned}$$

En calculant cette correction pour différentes températures, nous avons :

$$\begin{aligned} dT_{500} &= -10^{\circ},4 \\ dT_{1000} &= -8^{\circ},5 \\ dT_{1500} &= -0^{\circ},35 \end{aligned}$$

Calculons maintenant l'erreur qui résulte de l'incertitude sur la position de la ligne de séparation de la partie chaude et de la partie froide ; c'est la seule qui subsiste d'ailleurs.

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V}.$$

En admettant comme précédemment la limite supérieure de  $\frac{1}{1\ 000}$ ,

$$\frac{dT}{T} = \frac{1}{1\ 000}$$

ce qui conduit à

$$dT_{300} = 0^{\circ},77,$$

$$dT_{1000} = 1^{\circ},27,$$

$$dT_{1500} = 2^{\circ},77.$$

A tous les points de vue, cette méthode est donc supérieure aux autres.

Toute cette discussion des causes d'erreur dans la mesure des températures ne vise que la détermination même de la température du pyromètre employé. Mais cette température elle-même n'est pas l'objet réel des mesures ; ce n'est qu'un intermédiaire pour arriver à la connaissance de la température de certains autres corps supposés en équilibre de température avec le pyromètre. Or cet équilibre est extrêmement difficile à réaliser, et l'on n'a le plus souvent aucun moyen de s'assurer de l'exactitude avec laquelle il a été obtenu. Il y a là une nouvelle cause d'erreur très importante dans la mesure des températures, surtout des températures élevées pour lesquelles le rayonnement prend une importance considérable. Dans une enceinte dont la température n'est pas uniforme, ce qui est le cas de la plupart

des fours, il peut y avoir des écarts énormes de température entre des points voisins. On ne saurait signaler avec trop d'insistance cette cause d'erreur dont bien des expérimentateurs ne se sont pas suffisamment préoccupés.

**Résultats expérimentaux.** — Nous étudierons maintenant les expériences faites par différents savants, et nous verrons dans quelle mesure les conditions de précision indiquées au cours de cet exposé ont été réalisées.

*Expériences de Pouillet.* — Pouillet est le premier qui



Fig. 4.

se soit servi de thermomètre à air pour la mesure des températures élevées ; il a obtenu des nombres très bons pour l'époque.

Son pyromètre était constitué par un réservoir en platine, de forme ovoïde, de 60 centimètres cubes de capacité, auquel était soudé à l'or un tube capillaire en platine de 25 centimètres de longueur ; à ce tube faisait suite un autre tube en argent de même longueur, aboutissant au manomètre. La réunion entre les tubes de platine et d'argent était faite à l'aide d'un manchon métallique (fig. 4). L'espace nuisible avait ainsi un volume de 2 centimètres cubes.

Le manomètre était constitué par trois tubes de verre mastiqués à leur partie inférieure dans une garniture métallique : le premier tube servant de mesureur était divisé en centimètres cubes, le second constituait le

manomètre proprement dit, le troisième servait au remplissage de l'appareil.

Un robinet, convenablement disposé, permettait de faire varier la quantité de mercure contenu dans l'appareil (fig. 5). Le principe de cet appareil est le même que celui du manomètre plus récent de Regnault; ce dernier diffère du manomètre de Pouillet seulement par la suppression du troisième tube qui est remplacé par un flacon réuni au robinet de vidange par un caoutchouc.

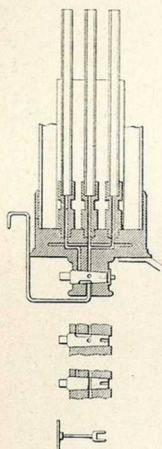


Fig. 5.

Erreurs : 1° D'après Pouillet, il était impossible de faire de mesures jusqu'à 120°; il y avait discordance complète avec les indications du thermomètre à mercure; il attribue ce désaccord à la condensation de l'air sur le platine. Becquerel montra plus tard qu'il était dû à la présence de la vapeur d'eau dans l'air insuffisamment desséché.

2° Ne pouvant ainsi employer le point 100 pour la détermination du coefficient de dilatation de l'air, Pouillet a pris le nombre 0,00375, donné par Gay-Lussac, au lieu du nombre exact 0,00367. C'est la principale cause d'erreur de ses mesures; le tableau suivant permettra de comparer les résultats, qu'il a obtenus pour la chaleur spécifique du platine, à ceux de M. Violle :

	100°	300°	500°	700°	1 000°	1 200°
Pouillet ( $\alpha = 0,00375$ )	0,0335	0,0343	0,0352	0,0360	0,0373	0,0380
— ( $\alpha = 0,00367$ )	328	336	345	353	366	373
Violle . . . . .	323	335	347	359	377	389



*Points de fusion.* — Les déterminations de Pouillet, relatives aux points de fusion, sont beaucoup moins bonnes :

Or . . . . .	1 180 (trop élevée de 110°)
Argent . . . . .	1 000 ( — 40°)
Antimoine . . . . .	432 (trop basse de 200°)
Zinc . . . . .	423 (bon)

Les causes d'erreur possibles sont les suivantes :

1° Introduction d'hydrogène dans le réservoir en platine, ce qui devait surelever la mesure de la température, par suite diminuer la chaleur spécifique du platine : les points de fusion de l'or et de l'argent se sont alors trouvés erronés par excès.

2° Équilibre de température douteux avec le dispositif de four employé. Un tube de terre, chauffé par-dessous avec du charbon, devait nécessairement donner un chauffage plus fort vers le bas ; il aurait donc fallu, pour avoir des mesures exactes dans ce milieu, certainement très irrégulier comme température, que le corps et le thermomètre fussent dans les mêmes conditions au point de vue du rayonnement (fig. 6).

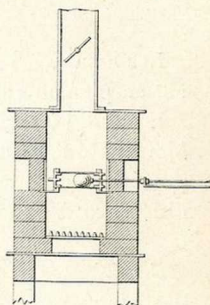


Fig. 6.

Pour l'antimoine, l'erreur a du être certainement d'ordre tout spécial ; ou bien le métal très impur était mêlé de plomb, ou peut-être y a-t-il eu simplement une faute de calcul. Cependant le nombre 432 est resté le seul adopté jusqu'au mémoire récent de M. Gautier sur la fusibilité des alliages.

*Expériences d'Ed. Becquerel.* — Ce savant reprit et

continua les travaux de Pouillet, avec les mêmes appareils. Mais à la suite d'une discussion avec H. Sainte-Claire-Deville au sujet de la perméabilité du platine, il se servit successivement de pyromètres en fer et en porcelaine. Les résultats obtenus avec le platine semblent cependant de beaucoup les meilleurs.

	Pyr. en Pt.	Pyr. en porcelaine.
Ebullition du zinc. . . . .	930° (bon)	890°
Fusion de l'argent . . . . .	960° (bon)	916°
Fusion de l'or . . . . .	1 092°	1 037°

Les nombres relatifs à l'or sont différents d'environ 25° en plus ou en moins.

Il est difficile d'expliquer ces écarts qui sont probablement dus à une inégalité de température entre le pyromètre et le métal étudié, résultats peut-être d'une différence dans leurs pouvoirs émissifs.

*Expériences de H. Sainte-Claire-Deville et Troost.* — H. Sainte-Claire-Deville et Troost firent lors de leur discussion avec Becquerel de nombreuses expériences avec le thermomètre à air en porcelaine ; ils obtinrent des résultats très discordants qu'ils ne publièrent pas sur le moment.

Ils donnèrent la préférence aux déterminations faites à l'aide de la vapeur d'iode (nous en parlerons plus loin) ; mais lorsque l'inexactitude de cette méthode fut démontrée, ils firent connaître les résultats qu'ils avaient obtenus pour l'ébullition du zinc.

Ils employèrent un creuset en plombagine, pouvant contenir 15 kilogrammes de zinc ; le métal était remplacé au fur et à mesure de sa volatilisation.

Le creuset était placé dans un fourneau plein de charbon. Autour du pyromètre, était disposée une enve-



loppe de terre réfractaire ; mais ce dispositif était tout à fait insuffisant pour éliminer les erreurs dues au rayonnement. Les mêmes mesures furent répétées avec des gaz différents.

Nombres obtenus :

NATURE DU GAZ	1 <sup>re</sup> SÉRIE	2 <sup>e</sup> SÉRIE	3 <sup>e</sup> SÉRIE
Air . . . . .	De 945° à 955°	De 940° à 948°	De 928° à 932°
Hydrogène. . . .	De 925° à 924°	De 916° à 924°	»
Acide carbonique.	1 067°	1 079°	»

Les écarts semblent être fonction de la nature du gaz, ce qui est inexplicable : il faudrait admettre une dissociation énorme de l'acide carbonique pour expliquer les températures trouvées avec ce gaz.

Plus tard, cette méthode fut modifiée. Le gaz renfermé dans le pyromètre était extrait au moyen de la trompe à mercure, soit à chaud, soit après refroidissement. Mais ce procédé ne présente pas d'avantages réels : on n'évite pas la rentrée des gaz et des vapeurs pendant le chauffage ; de plus, pendant le refroidissement, on s'expose aux rentrées d'air par les *fuites* du robinet placé à la sortie du pyromètre. M. Troost a trouvé ainsi le nombre 665° pour le point d'ébullition du sélénium ; ce chiffre est trop élevé. De même que pour les déterminations relatives à l'ébullition du zinc, le dispositif employé pour le chauffage ne protégeait pas suffisamment contre le rayonnement des parois.

*Expériences de M. Violle.* — Guidé par H. Sainte-Claire-Deville, que ses échecs successifs avaient instruit des difficultés du problème, M. Violle a fait un ensemble de mesures qui sont au nombre des meilleures faites

jusqu'ici. Il s'est servi d'un thermomètre en porcelaine, et il opérait à la fois à pression et à volume constants. L'accord des deux nombres montre si la masse est restée invariable : c'est l'équivalent de la méthode de Becquerel.

Le reproche le plus grave que l'on puisse faire à ces expériences provient de l'incertitude sur l'égalité de température du pyromètre et celle du corps à étudier placé à côté ; à ce point de vue cependant, ces expériences, faites dans le four Perrot, ont été bien plus satisfaisantes que celles faites dans les foyers au charbon employés auparavant.

1° Une première série de déterminations a porté sur la chaleur spécifique du platine. Une masse de platine de 423 grammes était placée dans un moufle Perrot à côté du pyromètre, et lorsqu'elle était en équilibre de température, elle était immergée, soit directement dans l'eau, soit dans une éprouvette en platine placée, l'orifice en haut, au milieu de l'eau du calorimètre. Dans le premier cas, l'expérience était faite en quelques secondes ; dans le deuxième, elle durait quinze minutes et la correction s'élevait à  $0^{\circ},3$  sur  $10^{\circ}$  : les résultats ont cependant été concordants. A  $787^{\circ}$ , deux expériences ont donné 0,0364 et 0,0366 ; moyenne : 0,0365.

A  $1000^{\circ}$ , douze expériences ont été faites en employant les deux méthodes d'immersion ; les nombres trouvés varient de 0,0375 à 0,0379 ; moyenne : 0,0377.

Vers  $1200^{\circ}$ , les mesures ont été faites à pression et à volume constants.

TEMPÉRATURE à volume constant.	TEMPÉRATURE à pression constante	MOYENNE	CHALEUR spécifique du Pt.
degrés. 1 171	degrés. 1 165	degrés. 1 168	0,0388
1 169	1 166	1 168	0,0388
1 195	1 192	1 193	0,0389

La chaleur spécifique moyenne peut être représentée par la formule :

$$C'_0 = 0,0317 + 0,000006 t$$

La chaleur spécifique vraie est égale à :

$$\frac{dq}{dt} = 0,0317 + 0,000012 t.$$

M. Violle s'est servi de ces déterminations pour fixer, par extrapolation, le point de fusion du platine, qu'il a trouvé égal à 1779°. Il a mesuré pour cela la quantité de chaleur cédée par 1 gramme de platine solide, du point de fusion à 0°. A cet effet, on fondait une certaine quantité de platine, on plongeait dans ce platine fondu un fil du même métal contourné en spirale, et, au moment où la surface du bain se solidifiait, on enlevait, à l'aide de ce fil, une rosette de platine solide que l'on immergeait dans l'eau du calorimètre. En reprenant la détermination de ce point de fusion, MM. Holborn et Wien ont trouvé plus récemment 1780°.

La chaleur latente de fusion du platine est égale à 74°,73 ± 1,5; ce nombre résulte de cinq expériences.

2° Une deuxième série d'expériences se rapporte à la chaleur spécifique du *palladium*; les déterminations ont été faites, en partie par comparaison avec le platine,



en partie par le thermomètre à air ; les résultats obtenus par les deux méthodes sont concordants.

La chaleur spécifique moyenne est donnée par la formule :

$$C_o^t = 0,0582 + 0,000010 t.$$

La chaleur spécifique vraie est égale à :

$$\frac{dq}{dt} = 0,0582 + 0,000020 t.$$

Le point de fusion a été trouvé égal à 1500°; les expériences plus récentes de MM. Holborn et Wien donnent 1580°. Cet écart peut s'expliquer par les impuretés du métal et l'absorption des gaz du foyer.

La chaleur latente de fusion du palladium mesurée dans les mêmes expériences a été trouvée de 36<sup>e</sup>,3.

3° Dans une autre série d'expériences, M. Violle a déterminé le point d'ébullition du zinc. Il employa un appareil de fonte émaillée, chauffé dans une triple enveloppe de vapeur métallique ; le haut était recouvert de terre et de poil de vache pour empêcher la surchauffe des parois. Les mesures ont été faites à pression et volume simultanément variables.

Volume du ballon	294 <sup>cc</sup> ,5	Volume du gaz sorti	184 <sup>cc</sup> ,3	T = 929 <sup>o</sup> ,6
Espace nuisible	4 <sup>cc</sup> ,7	Pression	892 <sup>mm</sup> ,3	
t <sub>o</sub>	3 <sup>o</sup> ,8	t <sub>o</sub>	7 <sup>o</sup> ,7	
H <sub>o</sub>	760 <sup>mm</sup> ,5	H <sub>o</sub>	759 <sup>mm</sup> ,5	

Barus, Holborn et Wien ont trouvé des nombres très voisins de 930°.

4° Une dernière série est relative aux points de fusion des métaux qui ont été déterminés par comparaison avec la chaleur d'échauffement du platine :

Argent . . . . .	954° (trop faible de 10°)
Or . . . . .	1045° ( — 20°)
Cuivre . . . . .	1050° ( — 20°)



*Expériences de Mallard et H. Le Chatelier.* — Dans leurs recherches sur les températures d'inflammation des mélanges gazeux, Mallard et H. Le Chatelier se sont servi d'un pyromètre en porcelaine, dans lequel on fait le vide ; puis on y laisse rentrer l'air en mesurant le volume gazeux ainsi absorbé. On peut aller jusqu'à 1200° sans constater d'affaissement de la porcelaine ; mais cet affaissement devient complet à 1300°, sous l'action du vide.

Cette méthode a été employée de la façon suivante pour la mesure des températures d'inflammabilité des mélanges gazeux. On faisait le vide dans l'appareil, et l'on mesurait la température par le volume d'air qui le remplissait ; on faisait le vide de nouveau et on remplissait l'appareil avec le mélange gazeux. On savait s'il y avait ou non inflammation par la comparaison du volume du mélange avec celui de l'air introduit dans les mêmes conditions de température, au moins dans les cas de mélanges brûlant avec contraction.

Le pyromètre employé avait une capacité de 62<sup>cc</sup>, défalcation faite de l'espace nuisible (1<sup>cc</sup>) ; le tableau suivant donne les volumes d'air correspondant à différentes températures :

400°	26 <sup>cc</sup> ,7
600°	20,6
800°	16,7
1000°	14,1
1200°	12,2

En admettant que les mesures des volumes soient faites à 0<sup>cc</sup>,1 près, on aurait à 1000° une précision de 10° seulement à cause du volume insuffisant (63<sup>cc</sup>) du réservoir thermométrique.

*Expériences de Barus.* — Ce savant américain a com-

biné un appareil tournant, remarquable au point de vue de l'uniformité de température, mais il ne l'a appliqué directement qu'à la graduation de couples thermo-électriques. Il a opéré à pression constante. Au moyen des couples ainsi gradués il a déterminé les points d'ébullition du zinc ( $926^{\circ}$ - $931^{\circ}$ ) et du cadmium ( $773^{\circ}$ - $784^{\circ}$ ) ; le point d'ébullition du bismuth a été trouvé égal à  $1200^{\circ}$  sous une pression réduite de 150 millimètres, ce qui donnerait sous la pression atmosphérique par extrapolation  $1500^{\circ}$ .

La figure 7 représente la section longitudinale de l'appareil de M. Barus.

Il se compose essentiellement d'un pyromètre en por-

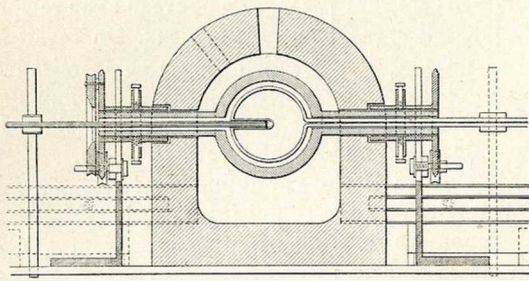


Fig. 7.

celaine présentant un tube rentrant dans lequel est logé le couple. Le pyromètre fixé par un point de sa tige est maintenu immobile. Il est entouré par un moufle en fonte dont la forme générale est de révolution autour de l'axe du pyromètre, ce moufle est composé de deux moitiés semblables maintenues au moyen de colliers en fer et peut être animé d'un mouvement de rotation autour de son axe de figure, de façon à assurer l'uniformité du chauffage. Il est chauffé par des brûleurs à





gaz placés en dessous. Une enveloppe fixe en terre réfractaire maintient la chaleur autour du moufle en fer.

*Expériences d'Holborn et Wien.* — Holborn et Wien ont fait une graduation très complète du couple thermo-électrique Pt-Pt rhodié proposé par M. H. Le Chatelier. Ils emploient un réservoir en porcelaine de 100 centimètres cubes environ de capacité, terminé à ses deux extrémités par un tube capillaire en porcelaine. La soudure thermo-électrique est placée à l'intérieur du réservoir, et chacun des fils sort par un des tubes latéraux; ce dispositif permet de déterminer en ses différents points la température réelle de l'espace nuisible, dont le volume est de 1<sup>cc</sup>,5.

Ils ont opéré à volume constant, avec une pression initiale très réduite pour rester toujours en dépression; ils ont pu aller ainsi jusqu'à 1430°. Au-dessus de 1200°, ils ne pouvaient faire qu'une seule opération avec un pyromètre; au-dessous, une dizaine d'opérations.

Ils ont déterminé le coefficient de dilatation de leur porcelaine, venant de la manufacture de Berlin, et l'ont trouvé égal à 0,0000045, nombre identique à celui donné par M. H. Le Chatelier pour la porcelaine de Bayeux.

Ils se sont servi de ce pyromètre, en employant comme intermédiaire un couple, pour fixer les points de fusion de quelques métaux :

Argent . . . . .	970°
Or . . . . .	1072°
Palladium. . . . .	1580°
Platine . . . . .	1780°

Ces nombres comptent parmi ceux qui semblent actuellement mériter le plus de confiance; il faut cepen-

dant reconnaître que le volume du réservoir était trop faible pour assurer une très grande précision. Nous reviendrons sur ces expériences à propos des pyromètres électriques.

*Programme d'expériences.* — La discussion à laquelle nous venons de nous livrer permet de définir certaines conditions auxquelles devront satisfaire les nouvelles expériences nécessaires pour préciser davantage les températures de fusion et d'ébullition employées comme points fixes dans la graduation des autres pyromètres.

Le réservoir du thermomètre devra être en porcelaine émaillée intérieurement et extérieurement, comme les réservoirs qui ont été fabriqués à la manufacture de Sèvres à l'occasion de certaines expériences de Renault et de H. Sainte-Claire-Deville.

La capacité des réservoirs devra autant que possible être voisine de 500 centimètres cubes, condition nécessaire pour que l'erreur pouvant résulter de l'espace nuisible soit certainement inférieure à 1°.

Le gaz thermométrique sera l'azote.

On emploiera la méthode dite du volumétre, ou toute méthode équivalente ne supposant pas l'invariabilité de la masse gazeuse, et on produira les plus grands changements de pression compatibles avec la résistance de la porcelaine. Jusqu'à 1200° on doit faire le vide complet puisqu'il n'y a pas à craindre de déformer le réservoir.

Enfin des précautions toutes spéciales seront prises pour assurer l'équilibre de température entre le réservoir du pyromètre et le corps dont on veut mesurer la température. Le dispositif de Barus paraît théoriquement très satisfaisant, mais il est bien compliqué et coûteux. On peut encore se servir de moufles complètement entourés de flammes comme dans la fabrication de la por-

celaine ; la température y est très uniforme. Mais leur emploi présente une difficulté pratique sérieuse ; la tige du pyromètre quoique bien protégée, se casse fréquemment au point où elle traverse le compartiment de flammes.

Le plus pratique sera peut-être d'employer des bains liquides, sels fondus non volatils, par exemple, maintenus en agitation continuelle, dans lesquels plongeraient à la fois le réservoir du pyromètre et le corps dont on voudrait prendre la température, le chauffage étant obtenu par la combustion du gaz dans un four Perrot, ou par le courant électrique traversant une spirale métallique immergée dans le bain.

Si l'on doit se contenter de four à gaz ordinaire, four Perrot ou mieux four Seger, il faudra explorer au moyen d'un couple thermo-électrique la répartition de la température dans toute la région utilisée.

### PROCÉDÉS INDIRECTS

Nous rangerons dans cette catégorie différentes expériences dans lesquelles les lois de la dilatation des gaz n'ont été utilisées que d'une façon indirecte, ou ont été étendues à des vapeurs.

*Méthode de Crafts et Meier.* — C'est une variante du procédé de H. Sainte-Claire-Deville et Troost consistant à enlever le gaz par le vide. Crafts et Meier déplacent le gaz du pyromètre par l'acide carbonique ou l'acide chlorhydrique, gaz facilement absorbables par des réactifs appropriés. L'acide chlorhydrique est plus commode, car son absorption par l'eau est immédiate ; mais il y a à craindre aux températures élevées son action sur l'air avec formation de chlore ; il est préférable d'employer l'azote au lieu de l'air.